



**Emanuel Silva  
Mimoso**

**Compósitos de matriz polimérica com reforço em  
ligas com memória de forma - Uma solução híbrida  
auto-regenerativa**







**Emanuel Silva  
Mimoso**

**Compósitos de matriz polimérica com reforço em  
ligas com memória de forma - Uma solução híbrida  
auto-regenerativa**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob orientação científica de Rui António da Silva Moreira, Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro e de Mónica Sandra Abrantes de Oliveira Correia, Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro.



## **O júri**

Presidente

**Prof. Doutor Joaquim Alexandre Mendes de Pinho da Cruz**  
Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

Arguente

**Doutor João André da Costa Tedim**  
Equiparado a Investigador Auxiliar da Universidade de Aveiro

Orientador

**Prof. Doutor Rui António da Silva Moreira**  
Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica



## Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço aos meus pais, que sempre me apoiaram, pela oportunidade de ingressar num curso do ensino superior, pela liberdade de escolha e por todo apoio prestado ao longo do curso.

À minha irmã e à minha madrinha, que têm sido um apoio incondicional, por estarem presentes e me ajudarem quando precisei.

À minha namorada, Laura, por todo apoio prestado desde que nos conhecemos, pela confiança e compreensão.

Ao meu orientador, Prof.Doutor Rui Moreira, e à minha co-orientadora, Prof.Doutora Mónica Oliveira, por toda a disponibilidade e esclarecimento de dúvidas.

Ao Prof.Doutor António Bastos, à Prof.Doutora Gabriela Vincze, à Doutora Maria Alexandra Fonseca, ao Eng.António Festas, ao Eng.João Teles e ao Eng.Bruno Abreu da Silva pelo esclarecimento de dúvidas relativamente ao trabalho e por toda ajuda prestada.

Ao Doutor Tiago Santos (DFis/CICECO), ao Amin Davarpanah (DFis/CICECO), ao Farzin Mohseni (DFis/CICECO), ao Doutor João Amaral (DFis/CICECO), ao Prof.Doutor Vítor Costa (DEM/TEMA), ao Prof.Doutor Vítor Amaral (DFis/CICECO), à Doutora Tatiana Zhiltsova, por toda ajuda prestada e pela realização dos ensaios termográficos.

Ao André Cardoso, Edgar Martins, Francisco Castro, Hugo Azevedo, João Quintão, Luís Rodrigues, Pedro Bárbola, Sérgio Dias, Tiago Tavares e Tiago Sousa pela amizade, por todo apoio, pelos convívios, jantares, saídas noturnas, estudos em grupo, esclarecimento de dúvidas e todos os momentos passados em grupo.

Ao André Pires, Daniel Lopes e ao Marcelo Domingues por anos em que partilhamos casa, pela amizade, companheirismo e ajuda.

Ao Francisco Sousa e ao Miguel Alves pelos três anos magníficos de convívio, pela amizade e apoio.

A todos os meus amigos que a universidade me permitiu ter, pelos momentos passados e por toda a amizade.

A todos um sincero obrigado!



## Palavras-chave

Compósito híbrido, Memória de forma, Nitinol, Poliuretano termoplástico, SMA

## Resumo

No presente trabalho pretende-se estudar e caracterizar as propriedades de um compósito híbrido de matriz polimérica com reforço em ligas metálicas com memória de forma. Para tal, foi necessária a criação do compósito híbrido para, posteriormente, efetuar ensaios de solicitação mecânica auxiliados com termografia, e ensaios de flexão para avaliar a rigidez do material nas suas diferentes fases (compósito híbrido ativo e não ativo). Inicialmente, procedeu-se a ensaios de solicitação mecânica auxiliados por termografia em diferentes materiais poliméricos a fim de determinar o gradiente térmico gerado quando solicitados mecanicamente. Os resultados obtidos indicam que o poliuretano termoplástico (*TPU*) é o material polimérico mais adequado para o compósito híbrido. Em seguida, foi realizada a programação do nitinol em forma de mola através de um ciclo térmico. De forma a avaliar a existência de efeito de memória de forma, submeteu-se o nitinol programado a um aquecimento por intermédio de uma câmara climática, por efeito de Joule e a uma análise de calorimetria diferencial de varrimento (*DSC*). Através destes testes, foi possível comprovar a existência de memória de forma e determinar os intervalos de temperaturas de transição de fase. Uma vez concluída a produção do compósito híbrido - por injeção com recurso a um molde criado para o efeito - procedeu-se a ensaios de solicitação mecânica cíclica sobre os provetes de compósito híbrido. Porém, estes testes não foram conclusivos, uma vez que, devido à rutura dos provetes quando solicitados ciclicamente, não foi possível observar o efeito de memória de forma através da alteração de rigidez do provete. Como alternativa, realizaram-se testes de ativação por efeito de Joule e ensaios de flexão. Perante os resultados obtidos pela ativação do compósito híbrido por efeito de Joule conclui-se, que a matriz polimérica restringe o movimento do nitinol quando este é ativado, impedindo que regresse à sua forma pré-programada. Por sua vez, os ensaios de flexão demonstram, na incorporação de nitinol na matriz polimérica, um aumento do módulo de *Young*. Contudo, quando ativado existe um decréscimo do módulo de *Young* no compósito híbrido. Este facto deve-se à redução de rigidez da matriz polimérica com o aumento da temperatura necessária para a ativação do nitinol.





**Keywords**

Shape memory alloy hibrid composite; Shape memory effect, Nitinol, thermoplastic polyurethane, *SMA*

**Abstract**

Polymer composites reinforced with shape memory alloys are to be developed and characterized. To accomplish the latter, during the present thesis, thermography was used to quantify the energy release during active service of certain polymeric matrix materials in order to assist the selection of both polymer and shape memory alloy. From the results obtained, thermoplastic polyurethane (TPU) was selected as the most promising polymer to be reinforced by the nitinol. Once the suitability of the matrix and reinforcement materials was established, the hybrid composite (*TPU*+nitinol) could be produced by assembling a pre-programmed spring nitinol on an injection molding tool, designed to accommodate the reinforcement. The polymer matrix was then injected on the system and the hybrid composites were obtained. The hybrid composites were then subjected to mechanical testing but the results obtained were not conclusive, since the pre-programmed shape memory alloy (*SMA*) was not activated. Bending tests coupled with Joule's effect were sought to enable the *SMA* activation and the results obtained show an increase of stiffness of the hybrid composite with the nitinol incorporation, as it would be expected. Nevertheless, *Young's* modulus decreases when activation occurs. The latter, is somehow consistent with the typical reduction of stiffness observed in polymeric matrices due to temperature rise, here induced by the nitinol activation.



# Índice

<b>Lista de Tabelas</b>	<b>iii</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>v</b>
<b>Lista de Abreviaturas</b>	<b>ix</b>
<b>I Enquadramento</b>	<b>1</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>3</b>
1.1 Contexto . . . . .	3
1.2 Objetivos de trabalho . . . . .	4
1.3 Estrutura da dissertação . . . . .	5
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>6</b>
2.1 Materiais poliméricos . . . . .	6
2.1.1 Introdução e perspetiva histórica . . . . .	6
2.1.2 Polímeros . . . . .	7
2.1.3 Poliuretanos . . . . .	12
2.2 Ligas com memória de forma . . . . .	17
2.2.1 Breve introdução e perspetiva histórica . . . . .	17
2.2.2 Ligas Níquel-Titânio ( <i>NiTi</i> ) . . . . .	18
2.2.3 Fases de transformação . . . . .	19
2.2.4 Curva de histerese das ligas com memória de forma . . . . .	20
2.2.5 Efeito de memória de forma simples e duplo . . . . .	21
2.2.6 Pseudoelasticidade ou superelasticidade . . . . .	22
2.2.7 Efeito amortecedor . . . . .	23
2.2.8 Aplicações das ligas de <i>NiTi</i> . . . . .	24
2.2.9 Áreas de aplicação . . . . .	24
2.3 Materiais híbridos com memória de forma (SMAHC) . . . . .	27
<b>II Desenvolvimento Experimental</b>	<b>29</b>
<b>3 Materiais e Métodos</b>	<b>31</b>
3.1 Materiais . . . . .	31
3.1.1 Filamentos de ligas com memória de forma . . . . .	31

3.1.2	Poliuretano termoplástico . . . . .	32
3.2	Provetes dos ensaios de tração . . . . .	33
3.2.1	Produção dos provetes . . . . .	34
3.3	Programação da liga com memória de forma . . . . .	36
3.3.1	Programação da forma . . . . .	36
3.4	Fabrico do compósito híbrido com memória de forma . . . . .	39
3.4.1	Adaptação do molde . . . . .	39
3.4.2	Conceção e fabrico de um novo molde . . . . .	40
3.5	Ensaio de solicitação mecânica cíclica . . . . .	42
3.6	Análise termográfica . . . . .	43
3.7	Teste de recuperação de forma . . . . .	45
3.7.1	Ativação por aquecimento . . . . .	45
3.7.2	Ativação por efeito de Joule . . . . .	46
3.8	Calorimetria diferencial de varrimento ( <i>DSC</i> ) . . . . .	47
3.9	Ensaio de flexão . . . . .	48
<b>III</b>	<b>Apresentação de Resultados e Discussão</b>	<b>51</b>
<b>4</b>	<b>Resultados Experimentais e Discussão</b>	<b>53</b>
4.1	Resultados da avaliação preliminar . . . . .	53
4.1.1	Solicitação mecânica cíclica . . . . .	53
4.1.2	Análise termográfica . . . . .	56
4.2	Ativação do efeito de memória de forma . . . . .	60
4.3	Análise por calorimetria diferencial de varrimento ( <i>DSC</i> ) . . . . .	62
4.4	Produção do compósito híbrido . . . . .	64
4.4.1	Adaptação do molde . . . . .	64
4.4.2	Novo molde . . . . .	65
4.5	Resultados dos materiais selecionados . . . . .	67
4.5.1	Solicitação mecânica cíclica e termografia . . . . .	67
4.5.2	Ativação do compósito híbrido por efeito de Joule . . . . .	73
4.5.3	Ensaio de flexão . . . . .	74
<b>IV</b>	<b>Conclusões e Trabalhos Futuros</b>	<b>78</b>
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>80</b>
<b>6</b>	<b>Trabalhos Futuros</b>	<b>83</b>
	<b>Referências</b>	<b>84</b>
	<b>Anexo A: Desenhos técnicos</b>	<b>90</b>

# Lista de Tabelas

2.1	Principais técnicas de processamento de polímeros . . . . .	9
2.2	Propriedade físicas do <i>NiTi</i> comercial . . . . .	18
3.1	Dimensões do provete segundo a norma ISO 527-2-A5 . . . . .	33
3.2	Especificações técnicas HAAKE MiniJet II . . . . .	35
3.3	Parâmetros de injeção finais . . . . .	35
3.4	Parâmetros do nitinol programado . . . . .	38
3.5	Especificações técnicas <i>FLIR SC5000</i> . . . . .	43
4.1	Resultados do teste <i>DSC</i> do nitinol 37 °C e nitinol 45 °C . . . . .	63
4.2	Provetes obtidos através do novo molde . . . . .	66
4.3	Temperaturas alcançadas por efeito de Joule ( °C) . . . . .	73
4.4	Módulo de <i>Young</i> - Provetes poliuretano termoplástico . . . . .	76
4.5	Módulo de <i>Young</i> - Provetes compósito híbrido ativo e não ativo . . . . .	77



# Lista de Figuras

2.1	a) Produção mundial e europeia de polímeros (1950-2012); b) Produção europeia de polímeros por segmento (2012)	7
2.2	Estruturas moleculares dos polímeros: a) Linear, característica dos termoplásticos; b) Ramificada; c) Entrecruzada, característica dos termoendurecíveis	8
2.3	Moldação por injeção de polímeros termoplásticos	9
2.4	Comportamento Tensão-Deformação para polímeros frágeis (curva A), plásticos (curva B) e altamente elásticos (curva C)	10
2.5	a) Esquema de um ensaio de tração uniaxial; b) Shimadzu AGS-X STD +250	11
2.6	Aplicações dos poliuretanos	12
2.7	Composição esquemática do <i>TPU</i>	13
2.8	Estrutura das ligações cruzadas do <i>TPU</i> vs Borracha termofixa	14
2.9	Morfologia do <i>TPU</i>	14
2.10	Módulo de elasticidade do <i>TPU</i> comparativamente a outros materiais	15
2.11	Comparação da curva Tensão-Deformação entre : a) polímero termoplástico; b) <i>TPU</i>	16
2.12	Fases de transformação de uma <i>SMA</i>	19
2.13	Curva de histerese das <i>SMA</i> s	20
2.14	Efeito de memória de forma simples	21
2.15	a) Efeito de pseudoelasticidade; b) Resposta típica da característica de pseudoelasticidade	22
2.16	Efeito amortecedor das <i>SMA</i> s	23
2.17	a) Aplicações potenciais e existentes das <i>SMA</i> s na indústria automóvel; b) Válvula de transmissão automática da <i>Mercedes-Benz</i>	25
2.18	a) Aplicações potenciais e existentes das <i>SMA</i> s na indústria aeronáutica; b) <i>Variable geometry chevron</i> da <i>Boeing</i>	26
2.19	a) Arco ortodôntico composto por nitinol; b) Stent	27
2.20	a) Estrutura inteligente que se transforma em mesa e/ou cadeira; b) Inserção das <i>SMA</i> s nos protótipos; c) Protótipo ativo	28
3.1	Nitinol em filamento - <i>Kellogg's Research Labs</i>	32
3.2	Poliuretano termoplástico sob a forma de pellets	32
3.3	Provete - norma EN ISO 527-2-A5: a) Provete normalizado; b) Dimensões segundo a norma	33
3.4	a) Vista em perspetiva isométrica; b) Representação esquemática	34
3.5	a) Thermo Scientific HAAKE MiniJet II; b) Molde micro injeção	34

3.6	a)Pinos e prato de fixação do nitinol; b)Superfície cilíndrica para criação de molas em nitinol . . . . .	36
3.7	a)Configuração em mola de passo curto; b)Configuração em mola de passo longo . . . . .	37
3.8	Forno <i>TermoLab</i> . . . . .	37
3.9	a)Variação da tensão limite de cedência com o tempo e temperatura; b)Variação de $A_f$ com o tempo e temperatura . . . . .	38
3.10	Representação esquemática da adaptação do molde . . . . .	39
3.11	Modelo do molde (cavidade) . . . . .	40
3.12	a)Molde novo; b)Aperto do nitinol na cavidade do molde; c)Placa metálica . . . . .	41
3.13	Máquina de ensaios de sollicitação mecânica cíclica . . . . .	42
3.14	Câmara termográfica de infravermelhos <i>FLIR SC5000</i> . . . . .	43
3.15	Ensaio termográfico - Instrumentos . . . . .	44
3.16	a)Câmara climática <i>Tira Clima TCC 4034</i> ; b)Disposição do nitinol no ensaio de aquecimento térmico (nitinol 37 °C e 45 °C, respetivamente) . . . . .	45
3.17	a)Esquema elétrico; b)Aquecimento por efeito de Joule . . . . .	46
3.18	a)Esquema de funcionamento do <i>DSC</i> (S - Amostra e R - Referência); b) Termograma do nitinol . . . . .	47
3.19	<i>PerkinElmer DSC 4000</i> . . . . .	48
3.20	a)Carga inicial; b)Provete com deformação . . . . .	49
4.1	Sollicitação mecânica - <i>TPU</i> e <i>PE</i> . . . . .	54
4.2	Sollicitação mecânica - <i>PE_1</i> . . . . .	54
4.3	Sollicitação mecânica: a) <i>TPU 62.5 N</i> ; b) <i>TPU 70 N</i> ; c) <i>TPU 100 N</i> . . . . .	55
4.4	Termograma e dinâmica térmica - provete polietileno . . . . .	56
4.5	Dinâmica térmica: a)Provete A; b)Provete B . . . . .	57
4.6	Termograma e perfis de temperaturas do provete A . . . . .	57
4.7	Termograma e perfis de temperaturas do provete B . . . . .	58
4.8	Dinâmica Térmica - Provete A usado . . . . .	58
4.9	Termograma e perfis de temperatura - provete A usado . . . . .	59
4.10	Efeito de memória de forma do nitinol programado em função do tempo . . . . .	60
4.11	Ativação e recuperação de memória de forma do nitinol por efeito de Joule em função do tempo . . . . .	61
4.12	Análise <i>DSC</i> - Nitinol programado para ativar aos 37 °C . . . . .	62
4.13	Análise <i>DSC</i> - Nitinol programado para ativar aos 45 °C . . . . .	63
4.14	Provetes injetados resultantes da adaptação do molde . . . . .	64
4.15	Provetes injetados resultantes do novo molde . . . . .	65
4.16	Provete 37_PC_1: a)Sollicitação mecânica ; b) Dinâmica térmica . . . . .	68
4.17	Provete 37_PC_1: a) <i>SMA</i> exposta (1300 ciclos); b)Libertação da <i>SMA</i> (1500 ciclos) . . . . .	68
4.18	Provete 37_PC_2: a)Sollicitação mecânica ; b)Dinâmica térmica . . . . .	69
4.19	Provete 37_PC_2: a) <i>SMA</i> exposta (30 ciclos); b)Expulsão da <i>SMA</i> (45 ciclos) . . . . .	69
4.20	Provete 37_PL_1: a)Sollicitação mecânica ; b)Dinâmica térmica . . . . .	70
4.21	Provete 45_PL_1: a)Sollicitação mecânica ; b)Dinâmica térmica . . . . .	71
4.22	Provete 45_PL_1: a) <i>SMA</i> exposta (10 ciclos); b)Libertação da <i>SMA</i> (25 ciclos) . . . . .	71



4.23	Proвете 45_PL_2: a)Solicitação mecânica ; b)Dinâmica térmica . . . . .	72
4.24	Proвете 45_PL_2: a)SMA destacada com temperatura superior à matriz polimérica (5 ciclos); b)SMA exposta (175 ciclos); b)Libertação da SMA (260 ciclos) . . . . .	72
4.25	Ativação do compósito híbrido por efeito de Joule em função do tempo . .	73
4.26	Ensaio de flexão realizado a 3 provetes distintos de poliuretano termoplástico	74
4.27	Ensaio de flexão - compósito híbrido não ativo . . . . .	75
4.28	Ensaio de flexão - compósito híbrido ativo . . . . .	75
4.29	Ensaio de flexão - Valores médios . . . . .	76
4.30	Módulo de <i>Young</i> dos materiais testados - Análise comparativa . . . . .	77



# Lista de Abreviaturas

## Siglas

<b>MEMS</b>	Mini atuadores e sistemas micro-eletromecânicos ( <i>Mini Actuators and Micro-Electromechanical Systems</i> )
<b>OWSME</b>	Efeito de memória de forma simples ( <i>One-way Shape Memory Effect</i> )
<b>PE</b>	Polietileno
<b>PP</b>	Polipropileno
<b>PU</b>	Poliuretano
<b>PVC</b>	Poli(Cloreto de Vinilo)
<b>RIM</b>	( <i>Reaction Injection Molding</i> )
<b>SMA</b>	Liga com memória de forma ( <i>Shape Memory Alloy</i> )
<b>SMAHC</b>	Compósito híbrido com memória de forma ( <i>Shape Memory Alloy Hybrid Composite</i> )
<b>SME</b>	Efeito de memória de forma ( <i>Shape Memory Effect</i> )
<b>SMM</b>	Material com memória de forma ( <i>Shape Memory Material</i> )
<b>SMP</b>	Polímero com memória de forma ( <i>Shape Memory Polymer</i> )
<b>TMV</b>	Taxa termovariável ( <i>Thermovvariable Rate</i> )
<b>TPU</b>	Poliuretano termoplástico ( <i>Thermoplastic Polyurethane</i> )
<b>TWSME</b>	Efeito de memória de forma duplo ( <i>Two-way Shape Memory Effect</i> )

## Símbolos e Constantes

$A_t$	Área da secção transversal
$A_s$	Temperatura inicial de formação da austenite
$A_f$	Temperatura final de formação da austenite
$E$	Módulo de elasticidade ( <i>Young</i> )
$\varepsilon$	Deformação
$\varepsilon_{max}$	Deformação máxima
$F$	Força
$M_s$	Temperatura inicial de formação da martensite
$M_f$	Temperatura final de formação da martensite
$M_d$	Temperatura a partir da qual a martensite não pode ser induzida através da aplicação de tensões
$l$	Comprimento útil, entre amarras, no instante "i"
$l_0$	Comprimento útil, entre amarras, inicial
$\sigma$	Tensão
$\sigma_{max}$	Tensão máxima
$T$	Temperatura
$t$	Tempo



**Parte I**

**Enquadramento**



# Capítulo 1

## Introdução

Neste capítulo será feita uma breve introdução sobre os materiais inteligentes, mais propriamente sobre os materiais com memória de forma. Seguidamente, serão apresentados os objetivos e a estrutura desta dissertação.

### 1.1 Contexto

As excelentes propriedades apresentadas pelos materiais naturais têm servido de inspiração na conceção de novos materiais [1]. Neste contexto, uma das características mais inspiradoras é a capacidade de alterar uma propriedade específica por intermédio de um estímulo externo. Ao longo de milhares de anos a natureza tem desenvolvido mecanismos diferentes no que diz respeito a esta capacidade, resultando em materiais sensíveis a estímulos que apresentam respostas em diferentes escalas temporais. A variedade de propriedades que podem ser alteradas mediante a aplicação de um estímulo externo é enorme, tal como a natureza do estímulo aplicado.

O pepino do mar, por exemplo, é capaz de alterar a rigidez da pele em caso de perigo, tal como a ameaça de um predador [2]. No reino animal é ainda possível encontrar animais capazes de alterar a sua cor e aparência para se protegerem de predadores. O camaleão é um exemplo deste tipo de animais que, através da camuflagem, consegue proteger-se de predadores [3]. As plantas são também um exemplo, uma vez que o seu crescimento e/ou a sua orientação são influenciados por estímulos externos. O exemplo mais evidente é o efeito da luz no girassol que, mediante a orientação dos raios solares, se adapta para estar sempre virado em direção ao sol.

É com base nesta capacidade de alterar uma propriedade específica mediante a aplicação de um estímulo externo, que na investigação têm surgido os materiais inteligentes, que nas últimas décadas tem despertado o interesse de muitos investigadores e da indústria. De entre estes materiais destacam-se os materiais com memória de forma. Estes, são caracterizados pela capacidade de "memorizar" ou recuperar a sua forma original de uma deformação significativa quando submetidos a estímulos externos específicos, como por exemplo, a temperatura ou variações magnéticas. Este efeito é conhecido como efeito de memória de forma (*SME - Shape Memory Effect*) [4].



Por cruzamento ou incorporação de materiais com memória de forma com outros materiais estruturais ou funcionais, surgem os materiais compósitos híbridos, também conhecidos como compósitos inteligentes. Uma vasta variedade de compósitos inteligentes pode ser concebida com elementos de memória de forma na matriz ou no reforço. Dependendo do pré-tratamento das ligas com memória de forma (*SMA - Shape Memory Alloy*), da sua distribuição e/ou configuração, bem como do material da matriz, existe uma enorme variedade de compósitos poliméricos híbridos que podem ser concebidos, de modo a que as suas propriedades estáticas e dinâmicas possam ser controladas passiva e ativamente. Passivamente, quando a *SMA* é usada na matriz polimérica como reforço para absorver a energia de deformação e aliviar tensões residuais de modo a melhorar fluência ou a inibir propagação de fendas. Ativamente, quando a *SMA* é ativada por recurso a uma variação da temperatura, resultando na alteração das características de rigidez ou até mesmo na alteração de forma do material compósito.

Este tipo de materiais detém um enorme potencial, uma vez dominados e otimizados o seu processamento e a conjugação dos efeitos de memória de forma com os diferentes estímulos para uma ativação parametrizada de acordo com a aplicação de engenharia pretendida.

## 1.2 Objetivos de trabalho

No âmbito desta dissertação pretende-se utilizar uma *SMA*, o nitinol, como material de reforço em matrizes poliméricas para a criação de um compósito polimérico híbrido.

Neste sentido, os objetivos principais são:

- preparação dos compósitos poliméricos híbridos através da moldação por injeção e caracterização morfológica e termodinâmica dos mesmos;
- estabelecer o comportamento termomecânico dos compósitos híbridos e a sua relação com a memória de forma;
- avaliar o potencial dos compósitos poliméricos híbridos enquanto sistemas auto-regenerativos passíveis de ser utilizados em aplicações de engenharia.

### 1.3 Estrutura da dissertação

Esta dissertação encontra-se dividida em quatro partes, sendo estas: "*Enquadramento*", "*Desenvolvimento Experimental*", "*Apresentação de Resultados e Discussão*" e "*Conclusões e Trabalhos Futuros*". Estas quatro partes encontram-se divididas em capítulos.

Nesta primeira parte, o *Enquadramento*, é apresentado o contexto do desenvolvimento deste estudo, os objetivos de trabalho e uma descrição relativa à organização desta dissertação. É ainda abordada a revisão bibliográfica que suporta o trabalho efetuado.

A segunda parte diz respeito ao procedimento experimental. Nesta parte descrevem-se os materiais e equipamentos utilizados ao longo da parte experimental, metodologias e procedimentos utilizados para caracterização dos polímeros e compósitos híbridos.

Na terceira parte apresentam-se os resultados obtidos na caracterização mecânica e morfológica. Proceder-se-á à apresentação das várias condições estudadas, relacionando parâmetros de processo com propriedades mecânicas e morfológicas.

Na quarta e última parte apresentam-se as conclusões finais atingidas, tendo em conta os objetivos propostos inicialmente. São ainda feitas algumas sugestões de trabalhos futuros de modo a continuar o estudo realizado no âmbito desta dissertação.

Por fim são enumeradas as referências bibliográficas que serviram de base ao trabalho efetuado a este documento.

## Capítulo 2

# Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será feita uma revisão bibliográfica acerca dos materiais com memória de forma, mais propriamente as ligas com memória de forma, onde se explica em que consistem, os vários tipos e suas aplicações. Também será feita uma revisão bibliográfica acerca dos polímeros e suas características, dando mais destaque aos poliuretanos termoplásticos, objeto de estudo neste contexto.

### 2.1 Materiais poliméricos

#### 2.1.1 Introdução e perspectiva histórica

Os polímeros, vulgarmente conhecidos como plásticos devido à sua facilidade de modelação durante o fabrico, são uma classe de materiais que sempre esteve presente na vida do homem. O primeiro contato do homem com estes materiais deu-se na antiguidade, com os egípcios e romanos que os usaram para carimbos, colas e vedantes. No *séc.XV*, com os descobrimentos marítimos, portugueses e espanhóis tiveram o primeiro contato com o látex, um produto extraído de uma árvore nativa das Américas, a *Havea Brasiliensis*, comumente conhecida como a árvore-da-borracha ou seringueira. A borracha, produto da coagulação e secagem do látex, apresentava características peculiares desconhecidas até então, tais como, alta elasticidade e flexibilidade [5].

Mais tarde, em 1912, Leo Hendrik Baekeland, considerado o pai da indústria dos plásticos, produz o primeiro polímero sintético obtido através da reação entre o fenol e o metanol. Desta reação resultou a baquelite, que ainda hoje é utilizada em bolas de bilhar.

Com o advento das guerras, os polímeros passam a ser estudados mais profundamente. Esses estudos foram iniciados em 1920 por Hermann Staudinger, cientista alemão, que propôs a teoria da macromolécula. Esta teoria defendia a criação de uma nova classe de materiais, os compostos formados por moléculas de grande tamanho.

Após a Primeira Guerra Mundial e principalmente no início e após a Segunda Guerra Mundial, a síntese de polímeros passou a ganhar escala industrial. Entre 1933 e 1954 assistiu-se a um significativo estudo e desenvolvimento industrial dos que são atualmente os principais polímeros no mercado mundial, sendo a década de 50 do *séc.XX* uma das mais importantes para a história dos plásticos de alta resistência [5].

Paralelamente ao aparecimento dos polímeros sintéticos desenvolveram-se processos de produção e moldação dos mesmos em larga escala, de modo a aproveitar as suas propriedades e satisfazer as necessidades existentes. Surgiu também o desenvolvimento dos estudos científicos sobre estes materiais, que até à data eram desconhecidos. Desde então, o consumo mundial de plásticos e seus derivados tem vindo a aumentar de ano para ano, mobilizando uma grande parte da economia mundial. A fig.2.1a retrata a produção mundial de polímeros desde 1950 até 2012 no mundo e na Europa.

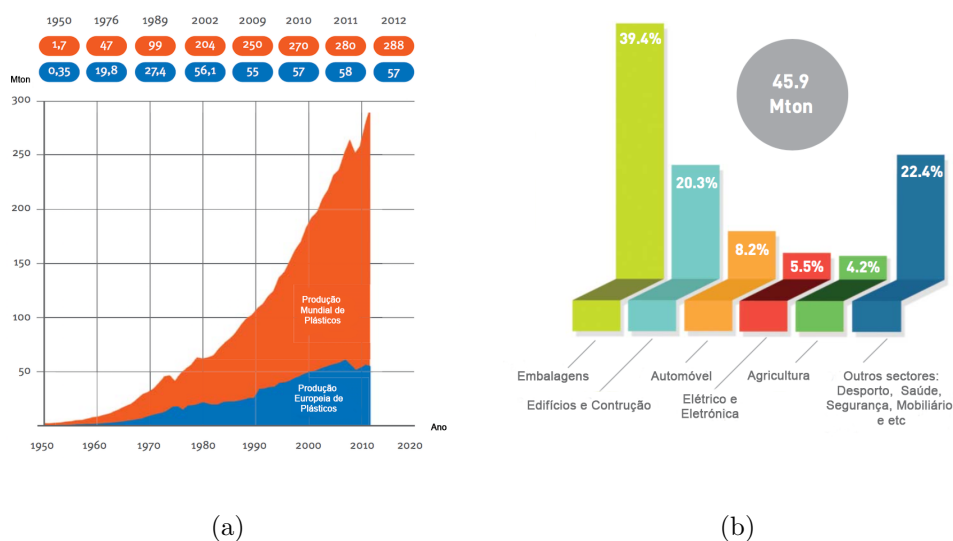


Figura 2.1: a) Produção mundial e europeia de polímeros (1950-2012); b) Produção europeia de polímeros por segmento (2012) [6].

Atualmente os polímeros são produzidos e consumidos em grandes quantidades a nível mundial, sendo utilizados em diversas aplicações como a construção civil, isolamentos elétricos e térmicos, embalagens, vestuário, indústria automóvel, entre outros ramos. A fig.2.1b mostra a produção europeia por segmento de aplicação no ano de 2012. Como demonstrado através da análise da fig.2.1a, os polímeros assumiram uma enorme importância económica e social em todo o mundo, facto que se deve às suas características, que combinam peso reduzido e a boa resistência, aliados ao baixo custo.

### 2.1.2 Polímeros

O termo *polímero* deriva das palavras gregas **poly**, que significa *muitas*, e **mero**, cujo significado é *partes*. Este significado pressupõe a existência de vários componentes na formação de um todo. De facto, um polímero é uma macromolécula constituída por repetições de unidades estruturais menores denominadas monómeros, ligadas entre si através de ligações covalentes resultantes de reações químicas de polimerização [7].

Os polímeros naturais, aqueles que são derivados de animais e plantas, têm sido utilizados há muitos séculos pelo homem. Nestes polímeros destacam-se a borracha, a celulose e o amido. No início do *séc.XIX*, com o aparecimento de novas ferramentas de pesquisa científica, tornou-se possível a determinação das estruturas moleculares deste grupo de materiais, assim como o desenvolvimento de muitos polímeros. Muitos dos

plásticos e borrachas que fazem parte do nosso cotidiano são de origem sintética. Estes materiais podem ser produzidos de forma barata, chegando mesmo a ser substitutos de peças metálicas ou cerâmicas em determinadas aplicações devido às suas propriedades satisfatórias [8].

Tal como ocorre em outros grupos de materiais (metais e cerâmicos), as propriedades dos polímeros estão relacionadas de forma complexa com os elementos estruturais do material.

### Classificação dos polímeros

Os polímeros podem ser classificados pelos mais diversos critérios, desde a sua origem ao seu comportamento mecânico [9]. Estes materiais podem ser classificados em dois grandes grupos de acordo com a resposta mecânica a elevadas temperaturas: os termoplásticos e os termoendurecíveis [8].

Os *termoplásticos* são materiais que se tornam maleáveis ou "plásticos" quando aquecidos, podendo ser moldados ou enformados sob pressão no seu estado fundido e solidificam quando arrefecidos, retendo a forma. Uma vez que esta é uma mudança física sem que ocorra nenhuma mudança química, o processo é reversível e pode ser repetido. O envelhecimento térmico, causado pela exposição repetida a temperaturas elevadas necessárias para fundir, provoca uma eventual degradação do material, limitando assim o número de ciclos de reaquecimento. A moldação por injeção, por extrusão e por sopro são processos predominantes na obtenção de produtos feitos a partir destes polímeros. Os termoplásticos são polímeros relativamente macios e dúcteis que possuem uma cadeia linear ou ramificada. Exemplos destes polímeros termoplásticos são: o polietileno (*PE*), o polipropileno (*PP*) e o policloreto de vinilo (*PVC*) [5, 8].

Os *termoendurecíveis* são materiais que se tornam permanentemente duros quando submetidos a uma aplicação de calor. Contrariamente aos termoplásticos, estes polímeros não se tornam maleáveis quando aquecidos novamente. Neste sentido, não podem ser refundidos e reenformados, uma vez que se degradam ou decompõem quando sujeitos a temperaturas elevadas. Os polímeros termoendurecíveis são geralmente mais duros, mais frágeis e possuem melhor estabilidade dimensional, quando comparados com os polímeros termoplásticos. Estes polímeros possuem uma cadeia reticulada ou entrecruzada. Exemplos destes polímeros termoendurecíveis são: as borrachas vulcanizadas, as resinas epoxidas e as resinas fenólicas [5, 8].

Na fig.2.2 encontram-se apresentadas as estruturas moleculares dos termoplásticos (fig.2.2a e fig.2.2b) e dos termoendurecíveis (fig. 2.2c).

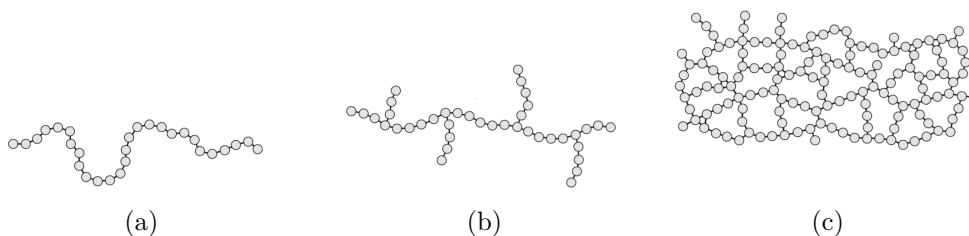


Figura 2.2: Estruturas moleculares dos polímeros: a) Linear, característica dos termoplásticos; b) Ramificada; c) Entrecruzada, característica dos termoendurecíveis, adaptado de [7].

## Processamento dos materiais poliméricos

O processamento dos materiais poliméricos é efetuado através de uma vasta gama de diferentes técnicas. O método escolhido para um polímero em específico depende dos seguintes fatores:

- a) tipo de polímero (termoplástico ou termoendurecível);
- b) temperatura de fusão (no caso de ser termoplástico);
- c) geometria e dimensões do produto final.

Regra geral, este processamento ocorre a elevadas temperaturas e, com frequência, com a aplicação de pressão. A tabela 2.1 resume as principais técnicas de processamento para polímeros.

Tabela 2.1: Principais técnicas de processamento de polímeros.

Termoplásticos	Termoendurecíveis
Moldação por injeção	Moldação por compressão
Moldação por extrusão	Moldação por transferência
Moldação por sopro	

Nos polímeros termoplásticos, a moldação por injeção e a moldação por extrusão são os processos predominantes. Estes polímeros são moldados acima das suas temperaturas de transição vítrea, no caso dos polímeros amorfos, ou acima das suas temperaturas de fusão, se semicristalinos, devendo ser mantida uma aplicação de pressão à medida que a peça é arrefecida [8].

No caso dos polímeros termoendurecíveis é, normalmente, realizado um fabrico em dois estágios. Inicialmente ocorre a preparação de um polímero linear (denominado de pré-polímero) na forma de um líquido de baixo peso molecular. Este material é convertido no produto final no segundo estágio, tornando-se rígido e duro. O segundo estágio, chamado de "cura", pode ocorrer durante o aquecimento e/ou pela adição de catalizadores, sendo frequentemente realizado sob pressão [8].

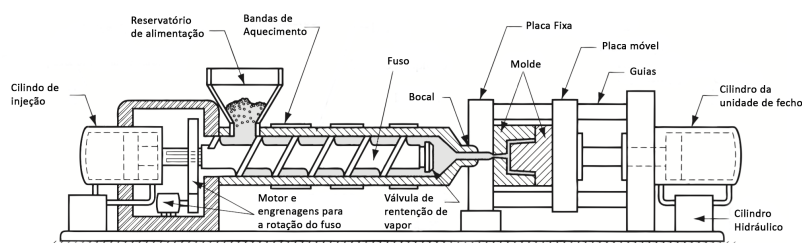


Figura 2.3: Moldação por injeção de polímeros termoplásticos, adaptado de [7].

A fig.2.3 ilustra a técnica de moldação por injeção. Neste processo o polímero granulado é forçado, a uma temperatura elevada e com pressão, a escoar para o interior, preencher e adquirir a forma da cavidade do molde.

### Comportamento mecânico

As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são determinadas pelo modo como estes reagem a solicitações mecânicas aplicadas, podendo estas ocorrer sob a forma de tensão ou deformação. A natureza desta resposta depende de muitos fatores, entre estes os quais se destacam:

- estrutura química;
- temperatura;
- tempo de aplicação da solicitação mecânica;
- condições de processamento do polímero.

Para muitos materiais poliméricos, o ensaio de tração uniaxial é utilizado para a caracterização das suas propriedades mecânicas. Neste método são encontrados três tipos de comportamentos distintos, como representado na fig.2.4. A curva A ilustra o comportamento apresentado por um polímero frágil, mostrando que este entra em rutura no regime elástico. Por sua vez, o comportamento apresentado pelo material plástico, curva B, apresenta uma deformação inicial elástica, sendo esta seguida por um escoamento e por uma deformação plástica. Por último, o comportamento apresentado pela curva C é totalmente elástico. Essa elasticidade é característica dos elastómeros [8].

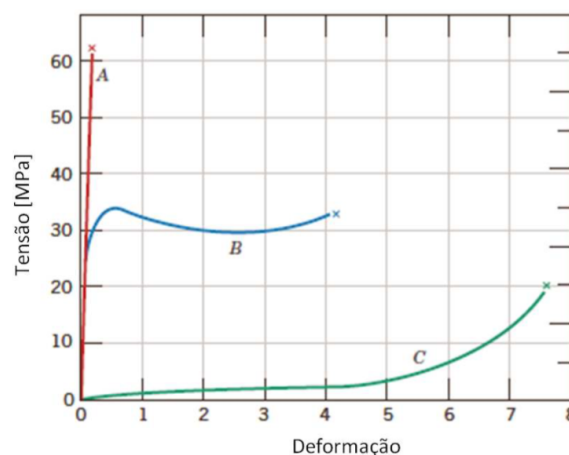


Figura 2.4: Comportamento Tensão-Deformação para polímeros frágeis (curva A), plásticos (curva B) e altamente elásticos (curva C), adaptado de [8].

O comportamento mecânico dos plásticos num provete determina-se com recurso a uma máquina de tração (fig.2.5), segundo um ensaio de tração estático uniaxial (DIN 53504) e representa-se num diagrama de Força-Deslocamento. O ensaio de tração consiste na aplicação de uma carga uniaxial crescente num provete específico, em que ao mesmo tempo são medidas as variações de comprimento do provete.

A tensão refere-se em cada momento do ensaio à força de tração aplicada na secção transversal inicial do provete. Por sua vez, a deformação, refere-se à extensão por unidade de comprimento.

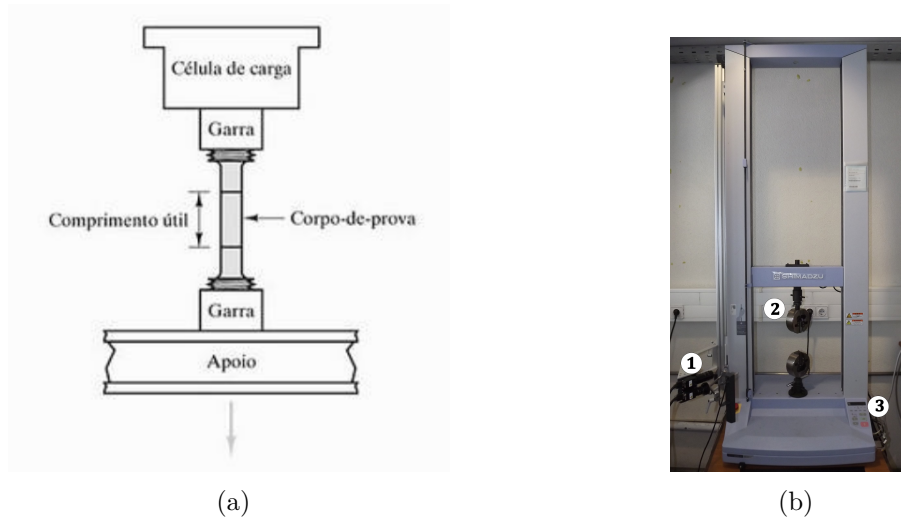


Figura 2.5: a)Esquema de um ensaio de tração uniaxial, adaptado de [10]; b)Shimadzu AGS-X STD +250 (1- Video-Extensómetro, 2- Amarras metálicas, 3- Painel de instruções).

Os principais parâmetros obtidos através do gráfico Tensão-Deformação são: módulo de elasticidade, tensão máxima, tensão e deformação de rutura e tensão limite de cedência. As tensões em qualquer ponto da região da curva são calculadas por intermédio da equação 2.1, sendo esta a razão entre a força aplicada e a área da secção transversal do provete.

$$\sigma = \frac{F}{A_t} \quad (2.1)$$

Por sua vez a deformação é calculada a partir da equação 2.2, onde  $l_0$  é o comprimento inicial da região útil e  $\Delta l$ , por sua vez, é a variação de deformação.

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (2.2)$$

O módulo de elasticidade ou módulo de *Young* ( $E$ ) está diretamente relacionado com a rigidez do polímero, ou seja, quando maior for o valor do módulo de elasticidade mais rígido será o polímero. Este parâmetro é obtido pela inclinação da curva Tensão-Deformação a baixas deformações, ou seja,  $E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$  até 0,2% de deformação.



### 2.1.3 Poliuretanos

Os poliuretanos representam o grupo de materiais poliméricos mais versáteis utilizados pela indústria, ocupando a 6<sup>a</sup> posição, com cerca de 7.3%, do mercado dos polímeros mais vendidos na Europa [6]. Estes polímeros têm uma ampla gama de aplicações devido ao facto das suas propriedades poderem ser facilmente modificadas através da combinação apropriada dos monómeros utilizados, consoante o produto final pretendido. Na fig.2.6 encontram-se apresentadas as várias aplicações dos poliuretanos.

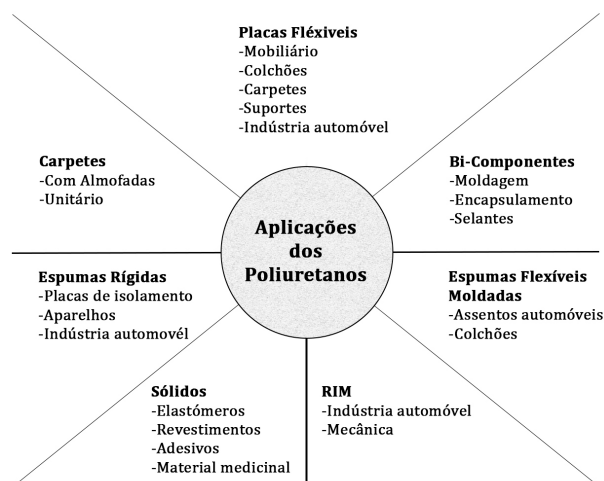


Figura 2.6: Aplicações dos poliuretanos, adaptado de [11].

A aplicação predominante dos poliuretanos é a produção de espumas flexíveis. As principais aplicações destas espumas são na indústria automóvel e de mobiliário, na produção de colchões. As espumas flexíveis são muito utilizadas na indústria automóvel nos assentos e descansos de braços e no revestimento dos tetos, painéis de instrumentos e tablier (consolas).

### Poliuretanos termoplásticos

Os poliuretanos termoplásticos (*TPU*) são uma categoria única de plásticos criada a partir da reação de poliadição entre diisocianato e um ou mais dióis.

Desenvolvido pela primeira vez em 1973, este polímero versátil é macio e processável quando aquecido e rígido quando arrefecido, podendo ser reprocessado múltiplas vezes sem que perca a sua integridade estrutural. Este polímero é conhecido por muitas propriedades, entre as quais destacam-se: a sua elasticidade, resistência à tração, a elevada deformação e a sua capacidade de resistir a óleos, solventes, produtos químicos e abrasão [12].

Estas características fazem do *TPU*, um polímero extremamente versátil em toda a gama de aplicações e mercados. Pode ser extrudido ou moldado por injeção em equipamentos de fabrico termoplástico convencionais para criar componentes sólidos, tipicamente para calçado, cabos e fios, mangueiras, tubos e outros produtos. O seu processamento utilizando solventes orgânicos permite formar revestimentos protetores e adesivos funcionais [12].

O *TPU* é classificado em três grupos químicos: *Poliéster TPU*s, *Poliéter TPU*s e um grupo menor conhecido como *Policaprolactona TPU*s.

- Os **TPUs baseados em poliéster** são compatíveis com PVC e outros plásticos polares. As suas muito boas propriedades mecânicas não são afetadas por óleos e produtos químicos, fornecendo assim uma excelente resistência à abrasão [12,13].
- Os **TPUs baseados em poliéter** oferecem boa resistência a microrganismos e uma boa flexibilidade a baixas temperaturas. Estes polímeros apresentam excelente resistência à hidrólise, tornando-os adequados para aplicações que envolvam água [12,13].
- Os **TPUs baseados em policaprolactona** oferecem a resistência dos *Poliéster TPU*s combinada com a elevada resistência à hidrólise dos *Poliéter TPU*s. Este tipo de *TPU* é uma matéria prima ideal para vedantes hidráulicos e pneumáticos [12].

### Composição química

O *TPU* é um copolímero em bloco formado por três matérias-primas básicas combinadas de forma específica. Os componentes individuais necessários para a produção do *TPU* são :

- Diisocianatos;
- Extensor de cadeia (Dióis de cadeia curta);
- Polióis (Dióis de cadeia longa) [12].

O *TPU* é formado por poliadição, reagindo polióis e dióis de cadeia curta com os diisocianatos. O poliól, juntamente com o diisocianato, forma o segmento flexível, enquanto que a união do diisocianato com o extensor de cadeia (diol de cadeia curta) resulta na parte rígida (segmento rígido) [13].

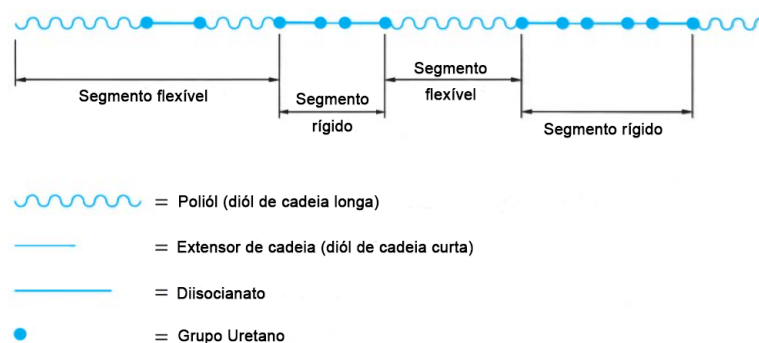


Figura 2.7: Composição esquemática do *TPU*, adaptado de [13].

A natureza da matéria prima, as condições de reação e as partes quantitativas dos materiais base são responsáveis pelas propriedades do produto final. Como abordado anteriormente (secção 2.1.3), existem três grandes grupos de *TPUs* e estes dependem dos polióis que constituem o *TPU*. Os polióis influenciam essencialmente certas propriedades do poliuretano termoplástico [13].

Na fig.2.8 é apresentada a estrutura das ligações cruzadas do poliuretano termoplástico comparativamente à borracha termofixa. Esta mostra que não há ligações químicas cruzadas nos *TPUs*, ao contrário das borrachas termofixas ou dos sistemas de poliuretano fundido [12].

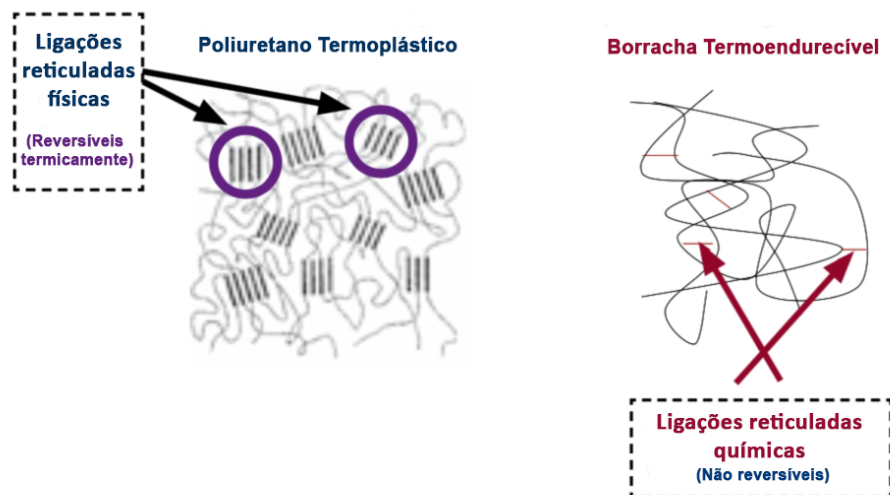


Figura 2.8: Estrutura das ligações cruzadas do *TPU* e da Borracha termofixa, adaptado de [12].

A fig.2.9 apresenta a morfologia do *TPU*. Nela estão demonstradas como as ligações reticuladas físicas plasticizam por ação do calor e como se voltam a reajustar por intermédio de um arrefecimento [12].

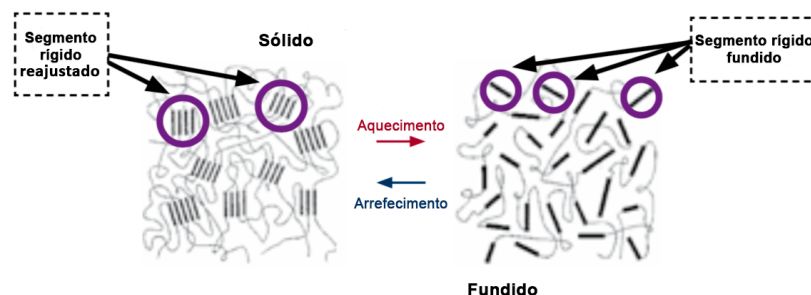


Figura 2.9: Morfologia do *TPU*, adaptado de [12].

### Propriedades físicas

A possibilidade de variar a composição química do poliuretano permite obter uma vasta gama de módulos de elasticidade. A fig.2.10 apresenta a gama de valores do módulo de elasticidade para o *TPU*, em comparação a outros materiais [13].

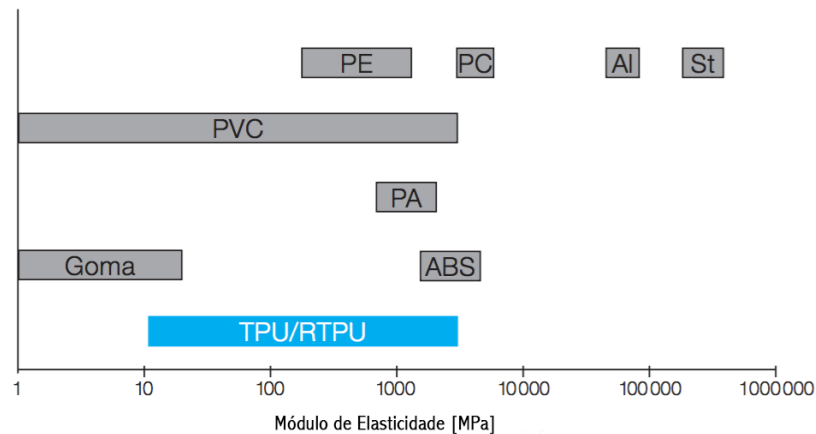


Figura 2.10: Módulo de elasticidade do *TPU* comparativamente a outros materiais, adaptado de [13].

É de notar que o módulo de elasticidade nos plásticos depende dos seguintes parâmetros:

- temperatura;
- teor de humidade;
- orientação das macromoléculas e das cargas;
- velocidade e duração do esforço;
- geometria do corpo de teste [13].

### Resistência à tração

A fig.2.11b representa a curva característica de Tensão-Deformação do *TPU* comparativamente aos polímeros termoplásticos tradicionais [13]. Este tipo de poliuretanos distingue-se claramente do grupo dos polímeros termoplásticos tradicionais, na medida em que apresentam um comportamento elástico. Por essa razão atingem a rutura sem que evidenciem o ponto de cedência.

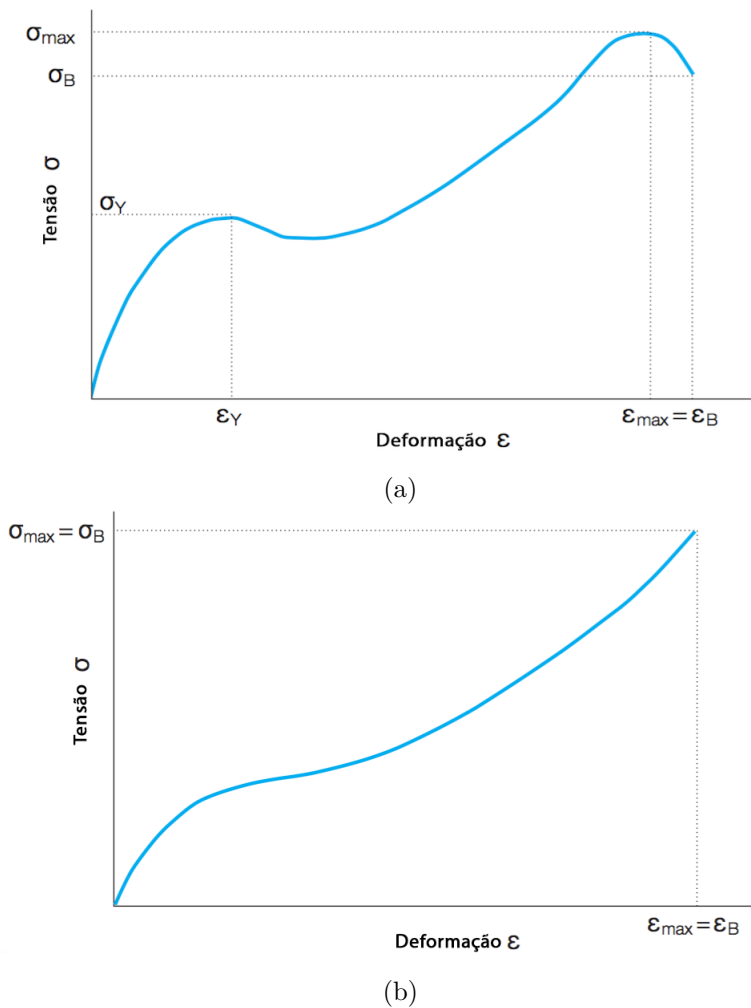


Figura 2.11: Comparação da curva Tensão-Deformação entre: a)polímero termoplástico; b) *TPU*, adaptado de [13].

## 2.2 Ligas com memória de forma

### 2.2.1 Breve introdução e perspetiva histórica

O tema das ligas com memória de forma ou ligas inteligentes tem sido amplamente explorado nas últimas décadas devido às excelentes propriedades mecânicas, memória de forma e pseudoelasticidade que estes materiais possuem, podendo ainda evidenciar biocompatibilidade e resistência à corrosão. Estas ligas apresentam a capacidade de retomar, depois de severamente deformadas, à forma ou tamanho original pré-programado quando sujeitas a um estímulo externo [4]. A este fenómeno de transformação dá-se o nome de *Efeito de Memória de Forma* [14].

As SMA foram inicialmente descobertas por *Arne Ölander* em 1932. Este observou pela primeira vez os fenómenos do efeito de memória de forma e a pseudoelasticidade em ligas de ouro e cádmio (*Au-Cd*) [15]. Mais tarde, em 1941, é descrito pela primeira vez o termo *Shape Memory* por *Vernon* para descrever o seu material dentário polimérico [16]. Uma década mais tarde, em 1951, *Chang* e *Read*, enquanto trabalhavam com ligas de *Au-Cd*, observaram a reversibilidade térmica na transformação martensítica, associando esta ao termo *Shape recovery* (recuperação de forma) [17]. Contudo, a importância dos materiais com memória de forma não foi reconhecida até à década de 1960, não havendo progressos significativos no campo destes materiais. Em 1962 deu-se um importante marco no desenvolvimento desde materiais com a descoberta do efeito de memória de forma numa liga de Níquel-Titânio (*NiTi*) por *William Buehler* e *Frederick Wang*. A esta liga foi atribuído o nome *NiTiNOL*, associando a composição química de níquel e titânio (*NiTi*) ao *Naval Ordnance Laboratory* (NOL), local onde foi feita a descoberta [18, 19].

Desde então, a busca de SMAs para aplicações técnicas e de engenharia tem vindo a aumentar em numerosos campos comerciais. Hoje em dia é possível encontrar ligas com memória de forma nos seguintes campos comerciais:

- produtos de consumo e aplicações industriais;
- estruturas e compósitos;
- indústria automóvel;
- indústria aeroespacial;
- mini atuadores e sistemas micro-eletromecânicos (MEMS);
- robótica;
- biomédica, e
- moda [14].

### 2.2.2 Ligas Níquel-Titânio (*NiTi*)

As ligas metálicas, na sua generalidade, são materiais compostos por mais que um elemento, sendo pelo menos um desses elementos um metal, tipicamente constituídas por dois ou três elementos. A liga utilizada no âmbito desta dissertação, o nitinol (*NiTi*), é um composto intermetálico, binário e equiatômico ou quase equiatômico de níquel-titânio. Regra geral, é adicionado um excesso de níquel para diminuir as temperaturas de transformação e aumentar o limite elástico na fase de austenite [20]. O Ferro (*Fe*) e o Crómio (*Cr*) são muitas vezes adicionados para baixar as temperaturas de transformação, assim como o Cobre (*Cu*) é adicionado para reduzir a histerese de transformação e diminuir a tensão de cedência da martensite [4, 21].

O efeito de memória de forma no nitinol ocorre quando este é aquecido acima de uma temperatura de transição específica. O processo termomecânico de memorização e fixação da forma pretendida é realizado através de um tratamento térmico a elevadas temperaturas [22, 23].

As características do nitinol variam de acordo com a temperatura de serviço e com a temperatura de transformação, sendo esta última influenciada pela composição da liga, impurezas e tratamentos térmicos.

A tabela 2.2 resume as principais propriedades físicas e características mecânicas do nitinol comercial.

Tabela 2.2: Propriedade físicas do *NiTi* comercial, adaptado de [14].

Propriedade	Símbolo	Unidade	Valor
Coefficiente de <i>Poisson</i>	$\nu$	-	0.33
Densidade	$\rho_D$	$kg/m^3$	6450-6500
Resistividade	$\rho_R$	$\mu\Omega \times cm$	76-80(Martensite); 82-100(Austenite)
Calor específico	$c$	$J/kgK$	836.8 (Martensite); 836.8 (Austenite)
Condutividade térmica	$k$	$W/mK$	8.6-10 (Martensite); 18 (Austenite)
Coefficiente de expansão térmica	$\alpha$	$m/mK^{-1}$	$6.6 \times 10^{-6}$ (Martensite); $11.0 \times 10^{-1}$ (Austenite)
Módulo de <i>Young</i>	$E$	$GPa$	28-41 (Martensite); 75-83( Austenite)
Tensão de cedência	$\sigma_y$	$MPa$	70-140 (Martensite);195-690(Austenite)
Tensão de rutura	$\sigma_R$	$MPa$	895-1900

### 2.2.3 Fases de transformação

As propriedades superelásticas e de memória de forma presentes nas *SMA*s devem-se a uma transformação de fase que ocorre no estado sólido, na qual ocorre o rearranjo dos átomos para formação de uma nova estrutura cristalina. A esta transformação dá-se o nome de transformação martensítica termoelástica e pode observar-se na fig.2.12 [24].

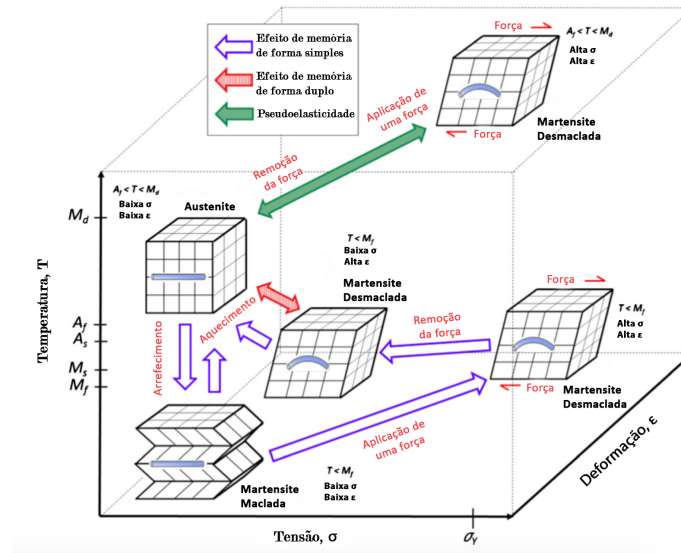


Figura 2.12: Fases de transformação de uma *SMA*, adaptado de [14].

Na transformação martensítica termoelástica dá-se a alteração do material da fase austenítica para a fase martensítica através da aplicação de tensões ou da variação de temperatura. A austenite ou fase inicial caracteriza-se por ser estável a elevadas temperaturas e/ou a baixos níveis de tensão, por um módulo de elasticidade elevado e por uma estrutura cristalina cúbica muito ordenada e simétrica. A martensite, por sua vez, é caracterizada pela sua estabilidade a elevados níveis de tensão e/ou a baixas temperaturas, pelo seu baixo módulo de elasticidade e pela estrutura cristalina monoclínica, pouco simétrica e menos ordenada [14, 24].

Após o processo de memorização, quando arrefecida sem a aplicação de tensões, a *SMA* passa da fase austenite para a fase martensite maclada (do inglês *twinned*), podendo reverter esta transformação com o aquecimento da liga. Durante a fase martensite maclada, a aplicação de uma tensão pode levar à fase martensite desmaclada (do inglês *detwinned*) num processo chamado *desmaclagem* (do inglês *detwinning*), onde se dá a reorientação da estrutura cristalina do material. Tal como o estado de martensite maclada, esta nova fase também pode ser revertida pelo aquecimento do material. Este efeito é conhecido como efeito de memória de forma e será abordado em maior detalhe nas próximas secções.



### 2.2.4 Curva de histerese das ligas com memória de forma

A curva de histerese das *SMA*s é descrita como sendo a diferença de temperaturas nas quais o material transita da fase martensite para a fase austenite quando aquecido, e quanto transita da fase austenite para a fase martensite quando arrefecido. É geralmente definida como a variação entre as temperaturas na qual o material é 50% transformado para a fase austenite após aquecimento e 50% transformado para a fase martensite, após arrefecimento [24, 25].

A fig.2.13, representa a curva de histerese de uma *SMA*. Esta ocorre quando na fase de martensite a *SMA* é aquecida, passando de martensite para a austenite e vice-versa, quando arrefecida. Inicialmente, quando a *SMA* é aquecida atinge uma temperatura à qual ocorre a transformação de martensite para austenite. A temperatura inicial da austenite,  $A_s$ , é a temperatura para a qual transformação começa e a temperatura final de austenite,  $A_f$ , é a temperatura a qual esta transformação se completa. Quando aquecida acima da  $A_s$  a *SMA* começa a contrair e a transformar-se numa estrutura de austenite, isto é, a recuperar a sua forma original.

Durante o processo de arrefecimento, a transformação começa a reverter para a martensite à temperatura inicial de martensite,  $M_s$ , e é completa quando se alcança a temperatura final de martensite ( $M_f$ ).

A temperatura mais elevada na qual a martensite não pode ser induzida através da aplicação de tensões é denominada de  $M_d$ . Acima desta temperatura, a *SMA* é permanentemente deformada como qualquer outro material metálico [14].

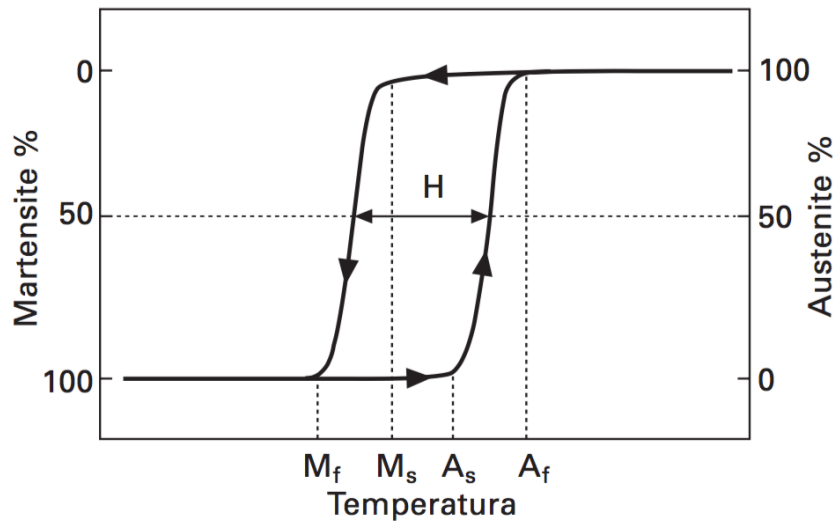


Figura 2.13: Curva de histerese das *SMA*s, adaptado de [24].

### 2.2.5 Efeito de memória de forma simples e duplo

O efeito de memória de forma simples (*one-way shape memory effect* - *OWSME*) ocorre quando a *SMA* deformada mecanicamente recupera a sua forma original ou pré-programada sob aquecimento, e posteriormente após o arrefecimento não ocorre mudança de forma. Sendo assim, a *SMA* precisa de ser deformada mecanicamente por uma força externa para que se repita o efeito de memória de forma.

O efeito de memória de forma duplo (*two-way shape memory effect* - *TWSME*), por sua vez, manifesta-se durante o aquecimento e arrefecimento da *SMA*. Neste material, ocorre uma transformação espontânea da forma durante o seu aquecimento e arrefecimento, sem que haja a intervenção de uma força externa [14, 26].

A fig.2.14 ilustra o efeito de memória de forma numa barra de *NiTi* quando esta é deformada por aplicação de uma força mecânica. Neste caso, a força humana é usada para deformar a barra que se encontra no estado de martensite. Posteriormente, esta é aquecida até chegar ao estado final da austenite, onde recupera a sua forma original na totalidade.

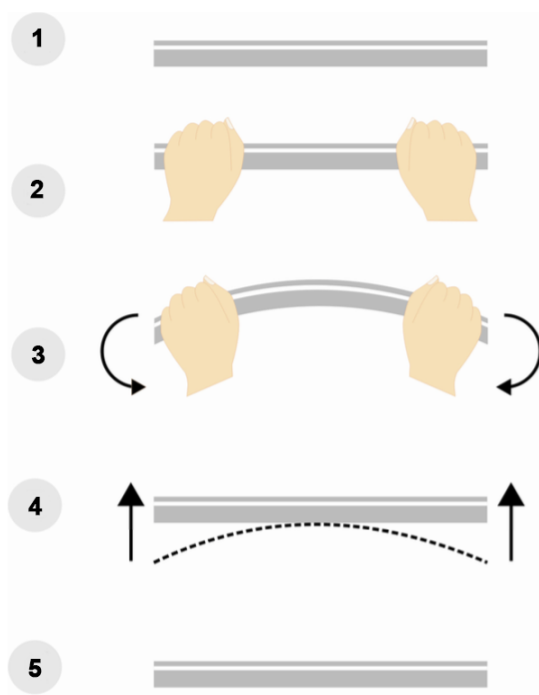


Figura 2.14: Efeito de memória de forma simples.

### 2.2.6 Pseudoelasticidade ou superelasticidade

A pseudoelasticidade, ou superelasticidade, é o termo empregue para descrever as aparentes deformações elásticas das *SMA*s durante a austenite. Este é caracterizado pela força elástica total do material, que segundo alguns fabricantes é cerca de vinte vezes superior ao aço [27].

No efeito de pseudoelasticidade, a transformação de austenite para martensite resulta da aplicação de uma tensão que deforma o material e não por ação da temperatura [14]. A *SMA*, que está na fase de austenite, sofre uma transformação para martensite por ação de uma força. Com esta transformação ocorre o aumento do volume e por sua vez o aumento da deformação. Quando a força é removida, o volume diminui e a *SMA* regressa ao estado de austenite, recuperando assim a sua forma original [4].

A fig.2.15a ilustra, numa escala macroscópica, o efeito de pseudoelasticidade entre a fase austenite e a fase martensite sem a necessidade de aplicação de um gradiente térmico. Por sua vez, a fig.2.15b apresenta a típica resposta de pseudoelasticidade de uma *SMA*, estando realçados os valores dos patamares superior (*Upper Plateau Strength* - *UPS*) e inferior de tensão (*Lower Plateau Strength* - *LPS*) [22].

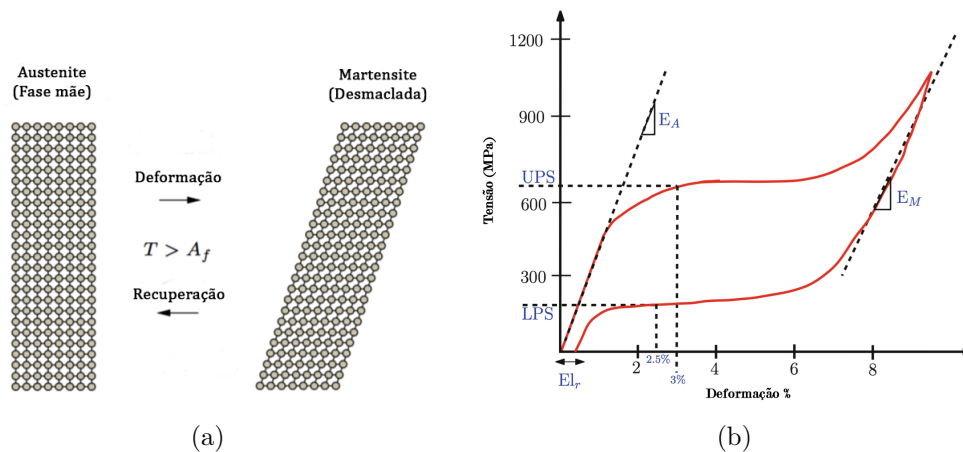


Figura 2.15: a)Efeito de pseudoelasticidade, adaptado de [4]; b)Resposta típica da característica de pseudoelasticidade, adaptado de [22].

### 2.2.7 Efeito amortecedor

As ligas com memória de forma são detentoras de capacidades de amortecimento superiores quando comparadas a outros materiais [28]. Esta capacidade faz com que as ligas de memória de forma apresentem um forte potencial para aplicações de amortecimento de vibrações mecânicas. O facto destas ligas apresentarem duas fases de estruturas cristalinas distintas (austenite e martensite), por intermédio de transformações de fase quando submetidas ao ciclo térmico adequado, provoca uma variação da rigidez do material e do sistema onde estão inseridas, uma vez que os módulos de elasticidade de cada uma das fases são diferentes.

A austenite apresenta baixos níveis de amortecimento devido à elevada rigidez da sua estrutura cristalina. Por sua vez, a martensite apresenta uma capacidade de amortecimento elevada, que resulta do seu baixo módulo de elasticidade. Contudo, é durante a transformação de fase que as *SMA*s apresentam um pico de amortecimento que permite uma maior absorção de energia (fig.2.16). Assim, em sistemas onde a rigidez varia em função da temperatura, o controlo de vibrações é efectuado através do controlo da temperatura da *SMA*.

A elevada capacidade de amortecimento durante a transformação de fase deve-se à reorientação martensítica que provoca um rearranjo molecular que resulta num atrito interno, sendo este atrito responsável pela dissipação de energia de vibração [29].

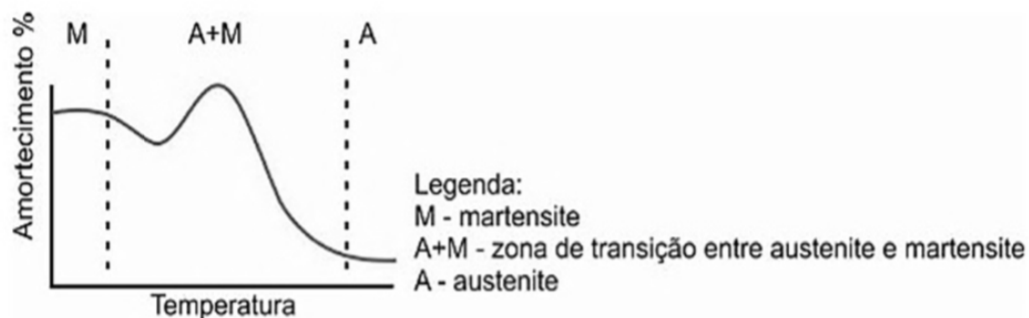


Figura 2.16: Efeito amortecedor das *SMA*s, adaptado de [29].

### 2.2.8 Aplicações das ligas de *NiTi*

Devido às suas excelentes propriedades, anteriormente referidas, as ligas de *NiTi* possuem uma vasta gama de aplicações (subsecção 2.2.1).

No que diz respeito aos modos de aplicação, podem-se dividir convenientemente em quatro categorias, que refletem as diferentes formas de beneficiar as características destes materiais:

- (i) **aplicações de recuperação livre**, onde o componente com efeito de memória de forma recupera livremente a sua forma original durante o aquecimento;
- (ii) **aplicações de recuperação restringida**, onde a recuperação do material é impedida por outro elemento, restringindo o material na sua fase martensítica;
- (iii) **atuadores** (realização de trabalho), nos quais existe recuperação de deformação e tensão durante o aquecimento do material. Esta aplicação atua através da temperatura ou de uma descarga elétrica;
- (iv) **aplicações de pseudoelasticidade**, traduzem-se em recuperações de deformações elásticas muito amplas com capacidade de armazenamento/dissipação de energia. Estas estão limitadas ao intervalo de temperaturas entre  $A_s$  e  $M_d$ .

### 2.2.9 Áreas de aplicação

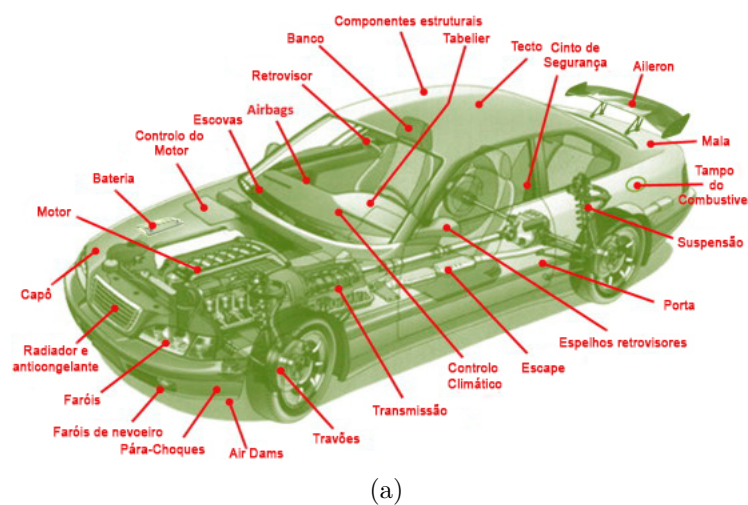
De um modo geral, as *SMA*s têm vindo a assumir um papel fulcral na resolução de problemas nas mais diversas áreas, através de aplicações inovadoras e do desenvolvimento de novos produtos.

Nesta subsecção serão destacadas algumas aplicações das ligas com memória de forma nas áreas de maior destaque.

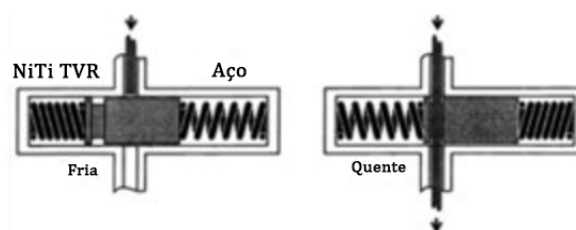
#### Automóvel

A fim de tornar os veículos mais seguros, mais confortáveis e com melhor desempenho recorre-se a um vasto número de sensores e atuadores. A emergente tecnologia *drive-by-wire* oferece uma vasta gama de oportunidades para atuadores de *SMA* como uma alternativa aos atuadores eletromagnéticos tradicionais em aplicações automóveis [14].

A fig.2.17a apresenta uma vasta gama de aplicações (existentes e potenciais) no setor da indústria automóvel. Estas aplicações vão desde os amortecedores [30] e partes estruturais e de impacto [31], às válvulas de transmissão [30]. Um exemplo prático destas aplicações são às válvulas de transmissão automáticas utilizadas pela *Mercedes Benz* (fig.2.17b). Estas válvulas tiram partido da taxa termovariável (*TVR*) das molas de nitinol que as constituem para controlar a abertura e fecho da válvula, resultando em mudanças de transmissão mais suaves [14].



(a)



(b)

Figura 2.17: a) Aplicações potenciais e existentes das *SMA*s na indústria automóvel; b) Válvula de transmissão automática da *Mercedes-Benz*, adaptado de [14].

## Aeronáutica

À semelhança da indústria automóvel, a indústria aeronáutica também recorre às *SMA*s para resolução de problemas. A fig.2.18a apresenta as aplicações potenciais e existentes na indústria aeronáutica. Estas aplicações vão desde a fuselagem [32, 33] às asas dos aviões [34, 35].

Um exemplo notório da aplicação das *SMA*s na indústria aeronáutica é o dispositivo aerodinâmico ativo por atuadores de *SMA*, também conhecido como *variable geometry chevron* criado pela *Boeing* para os seus aviões comerciais (fig.2.18b) [36–38]. Este dispositivo, instalado nos motores a jato GE90-115B nos aviões comerciais Boeing 777-300 ER, altera a forma de saída dos gases de escape da turbina, reduzindo o ruído durante a descolagem e a aterragem [14].

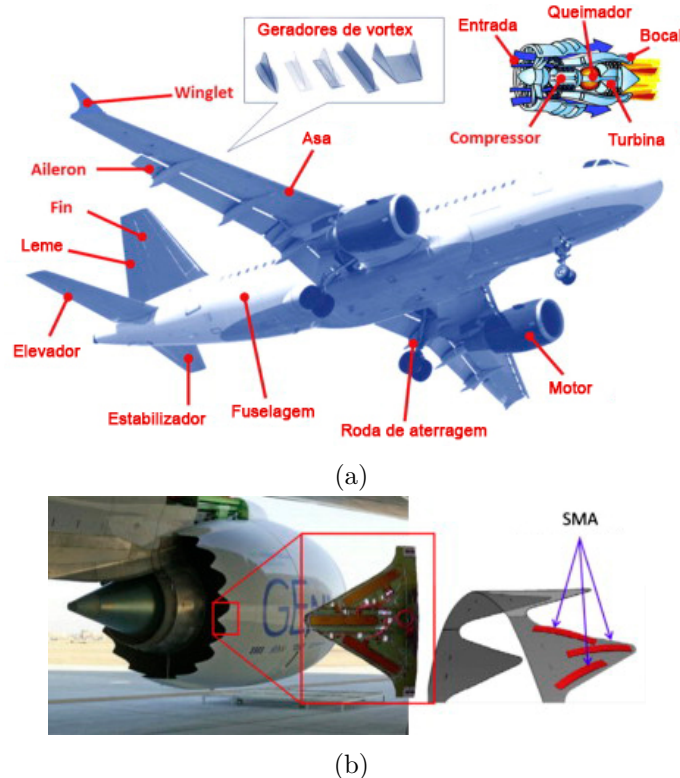


Figura 2.18: a) Aplicações potenciais e existentes das *SMA*s na indústria aeronáutica; b) *Variable geometry chevron* da *Boeing*, adaptado de [14].

## Medicina

Devido às características de pseudoelasticidade, memória de forma, mas sobretudo, devido às características de biocompatibilidade [39, 40], elevada resistência à corrosão [25, 41], propriedades não magnéticas [42], capacidade de replicar ossos e tecidos humanos [43] e a possibilidade de ser fabricado de maneira a mudar a temperatura de ativação para reagir com o corpo humano [44], o nitinol apresenta diversas aplicações médicas.

Neste campo, as aplicações com mais visibilidade no dia-a-dia estão ligadas à medicina dentária, sob a forma de arcos ortodônticos, vulgarmente designados como aparelhos dentários (fig.2.19a).

No campo mais clássico da medicina, o nitinol é usado sob a forma de *Stents* (fig.2.19b). O *stent* é um dispositivo construído a partir do nitinol de estrutura tubular auto-expansível, que é inserido para auxiliar ao suporte das paredes dos vasos sanguíneos, sendo a alteração de forma deste induzida por intermédio da temperatura [43].

As ligas com memória de forma têm uma presença muito forte na área da medicina, sendo muito usadas em equipamentos médicos e em dispositivos nos mais diversos campos (Ortopedia, Neurologia, Cardiologia e Radiologia intervencionista) [43].



Figura 2.19: a)Arco ortodôntico composto por nitinol [45]; b) Stent [43].

### 2.3 Materiais híbridos com memória de forma (SMAHC)

A evolução da ciência e das novas tecnologias exigem a combinação de propriedades impossíveis de encontrar nas ligas metálicas, materiais cerâmicos e materiais poliméricos convencionais. Esta necessidade promove um desenvolvimento e criação de novos materiais, os materiais compósitos, a partir da combinação de materiais tradicionais. Com estes materiais é possível obter a mais variada combinação de características. A indústria aeronáutica, por exemplo, recorre a materiais compósitos que aliam a elevada resistência e rigidez à baixa densidade e resistência ao impacto [8].

Os materiais compósitos são materiais multifásicos criados artificialmente. Estes podem ser formados por dois ou mais materiais distintos combinados entre si [8].

Com o intuito de aliar as excepcionais propriedades dos materiais inteligentes, nomeadamente as *SMA*s, com outros materiais, surgem os *materiais compósitos híbridos com memória de forma - SMAHC*, que nos últimos anos tem sido alvo de enúmeras pesquisas e estudos.

O conceito de compósito híbrido foi proposto por *Rogers* no ano de 1988 através da combinação de um material polimérico com uma *SMA*. Neste seguimento, as *SMA*s tem duas aplicações promissoras: o controlo da forma e o controlo da vibração [46].

Em 1994, as estruturas compósitas híbridas de ligas com memória de forma passam a ser conhecidas na literatura pelas mãos de *Mattheus e Rawlings* como *SMAHC-Shape Memory Alloy Hybrid Composites* [47]. Neste mesmo ano, *Rogers* [48] aplica *SMA*s numa estrutura *SMAHC* através de atuadores de *SMA* embutidos numa matriz compósita. Mais tarde, *Paine, Rogers e Jon-Nalagadda* [49] estudam a força das ligações interfaciais das *SMA*s que foram submetidas a diferentes tratamentos de superfície antes da sua incorporação em matriz poliméricas de vários materiais.

Mais recentemente, tem havido um aumento nos estudos e pesquisas acerca dos *SMAHC* feitos a partir da junção de ligas com memória de forma e uma matriz polimérica. *Claudio V. Di Leo* [50] propõe em 2010 a criação de um compósito híbrido feito a partir de polímeros com memória de forma reforçados com nitinol. Neste estudo, o autor realiza testes de recuperação de forma e de forças de atuação no seu compósito polimérico reforçado com nitinol.

Nesse mesmo ano, *Diego Cerón* [51] e a sua equipa de trabalho apresentam um modelo para o fabrico de provetes de materiais híbridos com memória de forma para ensaios de tração. No desenvolvimento deste projeto foi incorporado um reforço de nitinol numa



resina epóxida.

Em 2013, Jansen e Lelieveld [52] realizam o design e estudo térmico de um compósito híbrido para aplicações arquitetônicas. O seu objetivo é criar uma estrutura inteligente que seja capaz de ativar e se transformar numa mesa e/ou cadeira (fig.2.20a). Para isso procederam à criação de um compósito feito a partir de um polímero com memória de forma, o Veriflex (Cornerstone Research Group Inc., Dayton, Ohio), reforçado com nitinol (fig.2.20b, fig.2.20c).

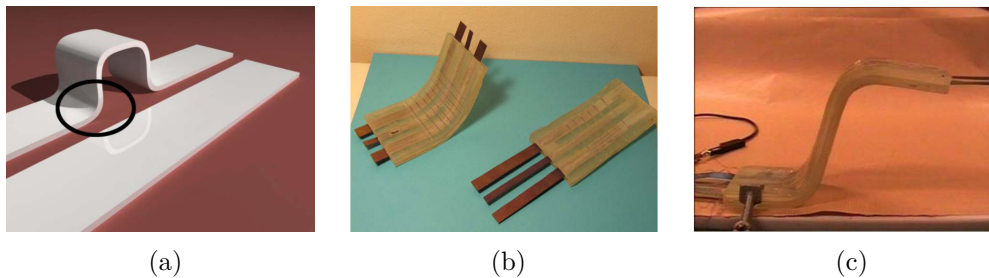


Figura 2.20: a)Estrutura inteligente que se transforma em mesa e/ou cadeira; b)Inserção das *SMA*s nos protótipos; c)Protótipo ativo [52].

Mais recentemente, Zoroastro Vilar, Carlos José de Araujo e Abdias Gomes dos Santos [53] fizeram um estudo acerca das propriedades dinâmicas e mecânicas de um compósito aeronáutico híbrido de um polímero reforçado com fibras de carbono com filamentos de ligas com memória de forma embebidos. Neste estudo, verificou-se a capacidade de ativação do compósito através do aumento do módulo de elasticidade ao ser aquecido acima da temperatura de transformação do *NiTi*.

## Parte II

# Desenvolvimento Experimental



## Capítulo 3

# Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados os métodos utilizados e materiais no âmbito desta dissertação. Em primeiro lugar são apresentados os materiais utilizados, bem como o provete alvo de estudo. Seguidamente são apresentados todos os ensaios, testes e procedimentos realizados para obtenção e caracterização do compósito de matriz polimérica reforçado com *SMA*.

### 3.1 Materiais

O trabalho desenvolvido nesta dissertação tem por base o desenvolvimento de um compósito de matriz polimérica com reforço em ligas com memória de forma (*SMA*), ou seja, a produção de um compósito híbrido com memória de forma. Para determinar a influência da incorporação da *SMA* na matriz polimérica, é necessária a obtenção de provetes poliméricos e de provetes dessa mesma matriz polimérica reforçados com *SMA*, para posteriormente proceder à sua comparação através de ensaios de caracterização mecânica e ensaios termográficos. Neste sentido, para o desenvolvimento do compósito híbrido, utilizou-se nitinol como reforço e poliuretano termoplástico e polietileno como matrizes poliméricas.

#### 3.1.1 Filamentos de ligas com memória de forma

Os filamentos de *SMA* utilizados são de *NiTi* com temperatura de ativação de 37°C e 45°C, fabricados pela empresa *Kellogg's Research Labs* nos EUA (fig. 3.1). Estes possuem secções circulares com diâmetro de 0.25 mm e sofreram um processo de tratamento térmico através de aquecimento numa estufa com temperatura controlada, para programação de forma e ativação do efeito de memória de forma.



Figura 3.1: Nitinol em filamento - *Kellogg's Research Labs*.

### 3.1.2 Poliuretano termoplástico

O poliuretano termoplástico foi escolhido como matriz polimérica para o compósito híbrido por ser fácil de processar, e sobretudo, por favorecer a geração de energia sob a forma de calor em situações de solicitação mecânica cíclica. É de destacar ainda a presença de memória de forma neste polímero.

Inicialmente optou-se por duas matrizes poliméricas distintas, uma constituída por poliuretano termoplástico e outra por polietileno. O facto do polietileno ser muito rígido e assim não dissipar energia térmica, durante o carregamento cíclico, suficiente para ativar o efeito de memória de forma da *SMA*, fez com que este fosse excluído como hipótese de matriz polimérica.

O poliuretano utilizado como matriz polimérica foi o poliuretano termoplástico IRO-GRAN®A 80 P 4699L Ether sob a forma de pellets da marca Huntsman (fig.3.2) [54].



Figura 3.2: Poliuretano termoplástico sob a forma de pellets.

### 3.2 Provete dos ensaios de tração

Apesar de não haver uma norma específica para a construção dos provetes de compósitos híbridos com SMA, os provetes desenvolvidos nesta dissertação seguem a norma europeia EN ISO 527-2-A5 [55].

Esta norma foi escolhida por ser utilizada nos ensaios de tração, e por existir um molde para a sua obtenção por injeção. Neste sentido, pretende-se obter um provete com a forma e dimensões apresentadas, respetivamente, na fig.3.3a e fig.3.3b.

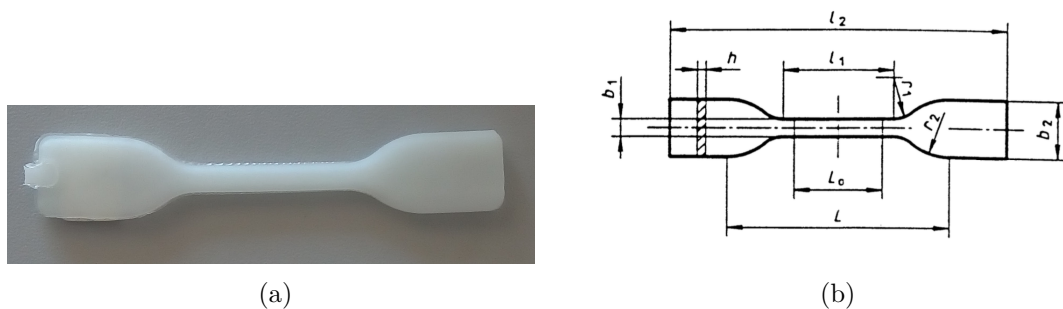


Figura 3.3: Provete - norma EN ISO 527-2-A5: a)Provete normalizado; b)Dimensões segundo a norma [55].

As dimensões do provete ilustrado na fig.3.3b estão apresentadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Dimensões do provete segundo a norma ISO 527-2-A5, adaptado de [55].

Dimensões (mm)		
$l_2$	Comprimento total, mínimo	$\geq 75$
$b_2$	Largura nas extremidades	$12.5 \pm 1$
$l_1$	Comprimento do pescoço	$25 \pm 1$
$b_1$	Largura do pescoço	$4 \pm 0.1$
$r_1$	Raio menor	$8 \pm 0.5$
$r_2$	Raio maior	$12.5 \pm 1$
$L$	Distância entre amarras	$50 \pm 2$
$L_0$	Comprimento base	$20 \pm 0.5$
$h$	Espessura	$\geq 2$

Os filamentos de nitinol são colocados no interior, sobre a linha central longitudinal do provete como demonstrado no esquema da fig.3.4.

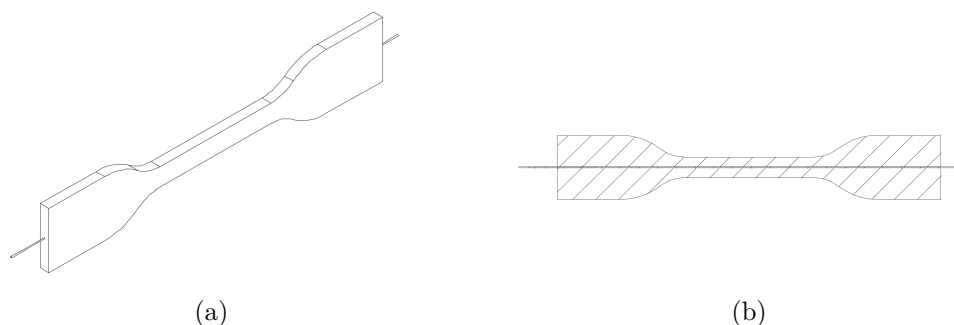


Figura 3.4: a) Vista em perspectiva isométrica; b) Representação esquemática.

### 3.2.1 Produção dos provetes

Inicialmente foram injetados provetes de poliuretano termoplástico recorrendo à máquina de injeção e ao molde apresentados na fig.3.5a e fig.3.5b, respetivamente. Estes provetes foram utilizados para testes preliminares e, posteriormente, para comparação com os provetes de compósito híbrido que foram obtidos com recurso a um novo molde (subsecção 3.4.2).

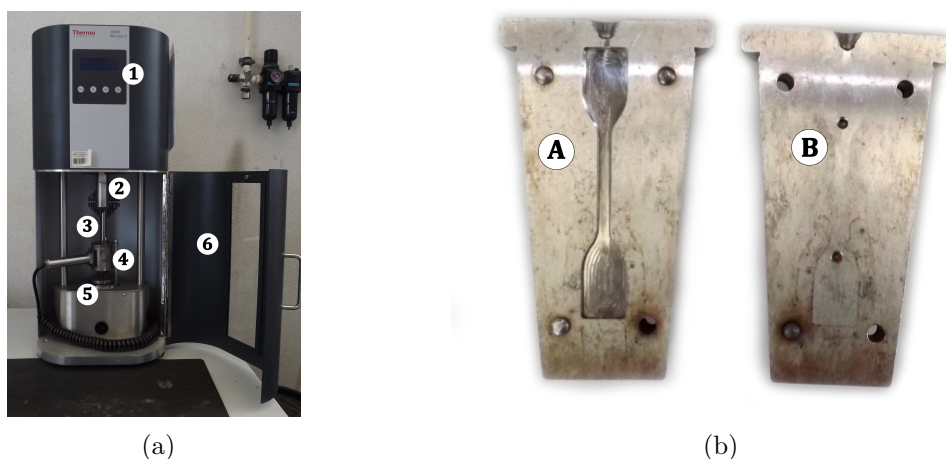


Figura 3.5: a) Thermo Scientific HAAKE MiniJet II (1-Painel de instruções, 2-Punção, 3-Êmbolo, 4-Câmara cilíndrica 5-Molde, 6-Porta de segurança); b) Molde micro injeção (A-Cavidade, B-Bucha).

A máquina de injeção utilizada, *Thermo Scientific HAAKE MiniJet II*, é uma máquina de acionamento manual, na qual o polímero fundido é transferido para a cavidade moldante através de um êmbolo acionado por uma alavanca manual.

As especificações técnicas do equipamento encontram-se listadas na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Especificações técnicas HAAKE MiniJet II [56].

Pressão de injeção	máx. 1.200 <i>bar</i>
Dimensões	300mm x 460mm x 710mm
Pressão do ar	máx. 10 <i>bar</i>
Temperatura do molde	máx. 250 °C
Temperatura do cilindro	máx. 400 °C

Os parâmetros de controlo da máquina são :

- pressão de injeção;
- temperatura do molde;
- temperatura do cilindro [56].

Os parâmetros para o processamento do poliuretano termoplástico foram definidos, numa primeira fase, com base em resultados experimentais de trabalhos anteriores [57]. Numa primeira análise, utilizaram-se como parâmetros: pressão de injeção igual a 500 *bar*, temperatura do molde igual a 60 °C e temperatura do cilindro de 170 °C. Porém, nestas condições, a temperatura de fusão, embora dentro dos limites teóricos de processamento, resultava no fabrico de provetes com rebarba. Assim sendo, baixou-se a temperatura de fusão para os 160 °C, resolvendo os problemas de rebarba, permitindo obter provetes com melhor qualidade dimensional.

A tabela 3.3 apresenta os parâmetros finais para injeção dos provetes em poliuretano termoplástico.

Tabela 3.3: Parâmetros de injeção finais.

Pressão de injeção	500 <i>bar</i>
Temperatura do molde	60 °C
Temperatura do cilindro	160 °C



### 3.3 Programação da liga com memória de forma

Nesta secção são descritos os procedimentos para a programação da forma do nitinol e seus testes de recuperação de forma.

#### 3.3.1 Programação da forma

A programação de forma do nitinol fez-se seguindo o procedimento descrito em *Design of Shape Memory Alloy (SMA) Actuators* [22]. Utilizando um gabarito ou outro dispositivo de fixação, fixou-se o nitinol na forma desejada, sendo depois colocado dentro de um forno a uma temperatura estabilizada de  $500^{\circ}\text{C}$  de forma a submeter o nitinol a uma reorientação cristalina.

Seguidamente, o nitinol é arrefecido por recurso a água ou ar frio [22].

A fig.3.6 representa duas formas de programar o nitinol consoante a forma final desejada. De forma a obter a forma de uma mola, quando atingida a temperatura de ativação, recorre-se à metodologia ilustrada na fig.3.6b. Para formas mais complexas é aconselhada a metodologia apresentada na fig.3.6a.

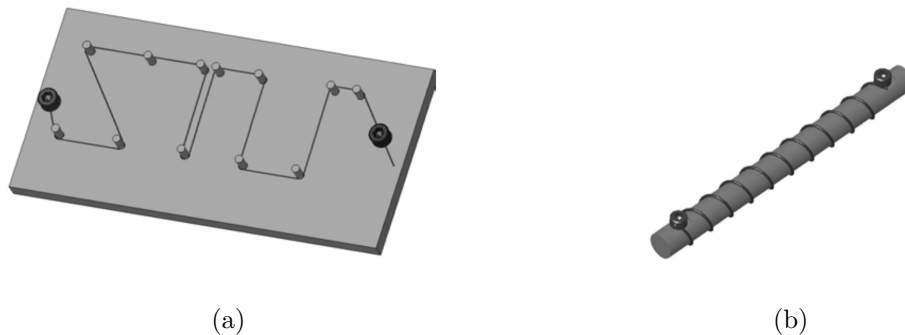


Figura 3.6: a)Pinos e prato de fixação do nitinol; b)Superfície cilíndrica para criação de molas em nitinol [58].

Geralmente, o intervalo de temperaturas escolhido para a programação do nitinol está compreendido entre  $400^{\circ}\text{C}$  e  $550^{\circ}\text{C}$  e os intervalos de tempo aplicados variam entre 5 a 30 *min*.

O nitinol utilizado no âmbito desta dissertação foi programado segundo a forma de uma mola (fig.3.6b) para contrariar a solicitação mecânica sob a forma de tração quando este for ativo no compósito híbrido, optando-se para isso por duas configurações distintas. A primeira configuração em mola obteve-se com um passo curto (0,5 *cm*). Já a segunda, obteve-se com um passo longo (1 *cm*). Para promover a fixação do nitinol segundo as configurações acima mencionadas, recorreu-se a um arame de diâmetro 0,8 *mm* e a placas metálicas de alumínio de forma a funcionarem como grampos (fig.3.7).

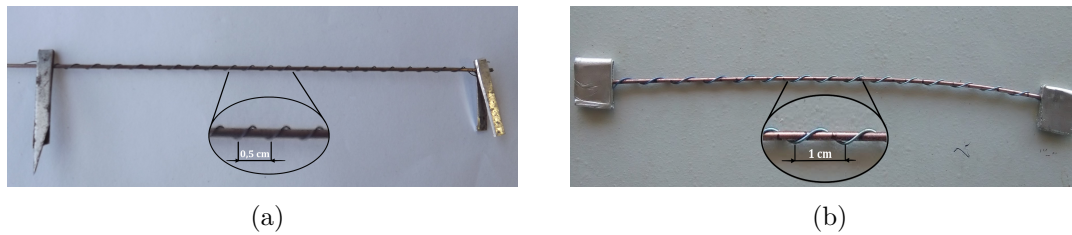


Figura 3.7: a) Configuração em mola de passo curto; b) Configuração em mola de passo longo.

Posteriormente, colocaram-se as amostras de nitinol, devidamente preparadas segundo as configurações mencionadas, no forno estabilizado a uma temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$  durante  $10\text{ min}$  (fig.3.8), sendo estes parâmetros de programação indicados pelo fabricante de nitinol.



Figura 3.8: Forno *TermoLab*.

Por último, arrefeceram-se as amostras de nitinol em água fria ( $\approx 5^{\circ}\text{C}$ ), até estas atingirem o equilíbrio térmico.

Posteriormente a esta programação, verificou-se que a temperatura de programação e o tempo a que o nitinol estava sujeito a essa temperatura influenciavam a temperatura de ativação do nitinol. Assim sendo, intervalos de tempo maiores resultam num aumento das temperaturas de transformação, especialmente a  $A_f$ . As temperaturas e intervalos de tempo envolvidos no processo de programação de forma do nitinol influenciam significativamente a microestrutura final do nitinol, bem como a sua resposta mecânica, as temperaturas de transformação, a capacidade de dissipar energia e a tensão do planalto superior (propriedade da superelasticidade do nitinol) [23].

A fig.3.9 demonstra a influência das temperaturas e intervalos de tempo aplicados no processo de programação do nitinol.

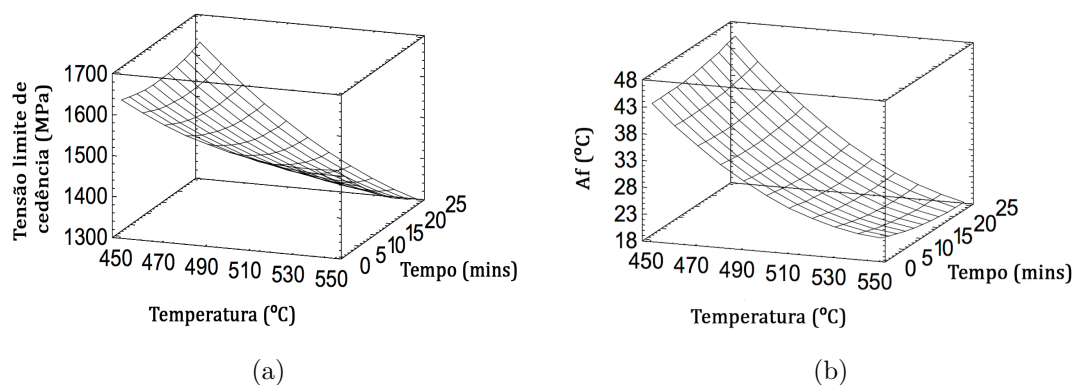


Figura 3.9: a) Variação da tensão limite de cedência com o tempo e temperatura; b) Variação de  $A_f$  com o tempo e temperatura [23].

Segundo estes dados, foram programadas novas amostras de nitinol. Para obter uma temperatura de ativação por volta dos  $37^\circ\text{C}$ , expôs-se o nitinol, devidamente preparado segundo as configurações pretendidas, a uma temperatura igual a  $460^\circ\text{C}$  durante  $10\text{min}$ . Por sua vez, para obter uma temperatura de ativação de  $45^\circ\text{C}$ , o nitinol foi submetido a uma temperatura de  $450^\circ\text{C}$  durante  $20\text{min}$ .

A tabela 3.4 apresenta uma síntese das várias configurações e parâmetros do nitinol programado no âmbito desta dissertação.

Tabela 3.4: Parâmetros do nitinol programado.

Temperatura de ativação ( $^\circ\text{C}$ )	Diâmetro ( $\text{mm}$ )	Passo
37	0.25	Curto
37	0.25	Longo
45	0.4	Curto
45	0.4	Longo

### 3.4 Fabrico do compósito híbrido com memória de forma

Tendo finalizado a programação do nitinol, pretende-se produzir compósitos híbridos incorporando o reforço (nitinol) na matriz polimérica. Para proceder a esta incorporação é obrigatório que o nitinol esteja devidamente esticado e fixo para que, quando se proceder à injeção do material polimérico, este não regresse à forma programada previamente, uma vez que as temperaturas de injeção são superiores às temperaturas de ativação do nitinol utilizado. Para tal, foram adotadas duas metodologias distintas: a adaptação do molde existente e a conceção e fabrico de um novo molde.

#### 3.4.1 Adaptação do molde

A primeira metodologia adotada resulta da adaptação do molde original da injetora onde foram adicionadas duas placas metálicas com espessura de 1 *mm* e comprimento aproximadamente igual a 12.5 *mm* (fig.3.10).

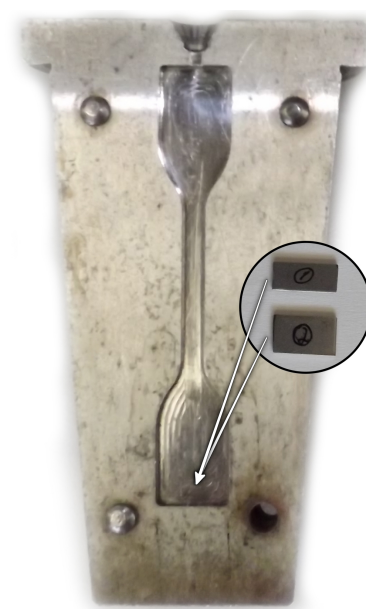


Figura 3.10: Representação esquemática da adaptação do molde.

Estas placas metálicas, quando adicionadas na parte inferior do molde, como demonstrado na fig.3.10, permitem o aperto do arame de nitinol durante o fecho do molde, de forma a que o nitinol fique esticado e centrado na cavidade da ferramenta. É de referir que este é um método pouco eficaz, daí que não se tenham obtido bons resultados. Estes resultados serão explicados com pormenor no capítulo 4.

### 3.4.2 Conceção e fabrico de um novo molde

Em consequência dos resultados obtidos na aplicação da metodologia anteriormente referida, procedeu-se à conceção e fabrico de um novo molde. Este novo molde foi projetado com base no molde original, tendo em consideração as necessidades para a fixação do nitinol na cavidade deste, permitindo que o filamento de nitinol permanecesse centrado e esticado durante o processo de injeção do poliuretano termoplástico.

A modelação do novo molde foi efectuada em *CATIA V5R20*. As alterações mais notórias em relação ao molde original prendem-se com (fig.3.11):

- ausência da aba superior;
- furos superiores M4;
- furo inferior M4;
- furos centrais M4 (cavidade);
- furos passantes centrais e caixa para parafusos (bucha);
- furos guia centrais;
- ranhura inferior.

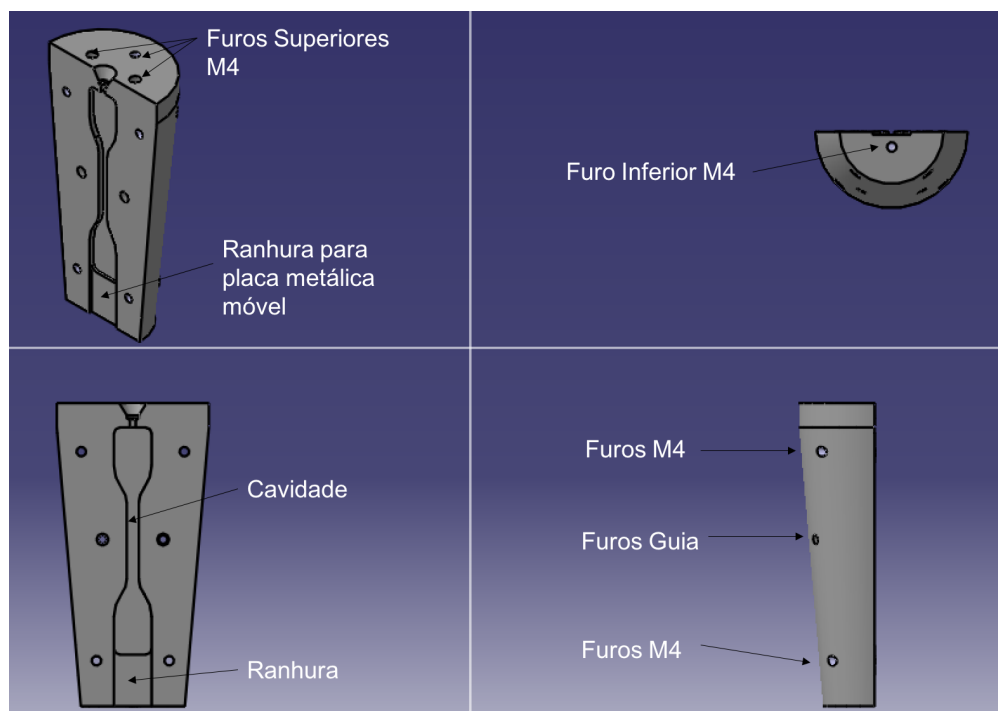


Figura 3.11: Modelo do molde (cavidade).

De forma a simplificar o processo de maquinagem, foi removida a aba superior presente no molde original. Foram adicionados três furos roscados superiores *M4* na cavidade e na bucha do molde, sendo o furo central aquele que faz o aperto do nitinol

com recurso a um parafuso  $M4$  e anilha. Os dois furos sobranceiros são furos auxiliares encarregues da abertura do molde. À semelhança do furo central superior  $M4$ , o furo inferior  $M4$ , com recurso a um parafuso e uma anilha, tem também ele a função de aperto, permitindo assim, juntamente com o furo central superior  $M4$ , a fixação e posicionamento do filamento de nitinol na cavidade. Foi ainda adicionada uma ranhura na parte inferior do molde. Esta ranhura permite a troca de placas metálicas que permitem o suporte e guiamento de diferentes diâmetros de filamento de nitinol (fig.3.12c). Os furos superiores e inferiores com diâmetro igual a 4 mm presentes na face frontal são responsáveis pelo aperto do molde. Por sua vez, os furos centrais na face frontal têm a função de guiamento no aperto do molde.

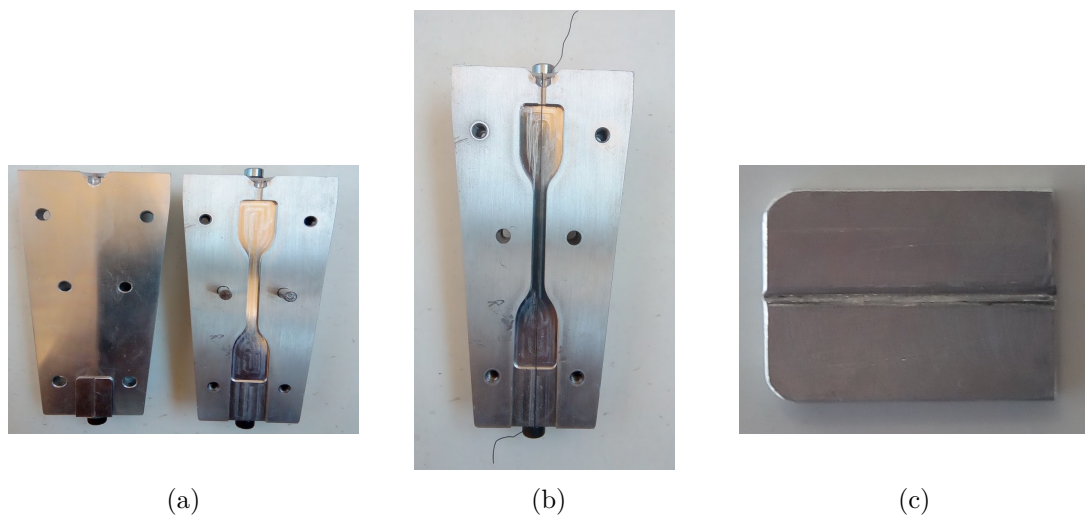


Figura 3.12: a) Molde novo (bucha e cavidade respectivamente); b) Aperto do nitinol na cavidade do molde; c) Placa metálica.

A fig.3.12a apresenta o molde final obtido em alumínio, resultante da maquinagem do modelo CAD acima mencionado. Por sua vez, a fig.3.12b demonstra o aperto e posicionamento do nitinol por intermédio de anilhas e parafusos.

### 3.5 Ensaio de solicitação mecânica cíclica

Quando sujeitos a determinadas solicitações mecânicas, os polímeros tem tendência a gerar calor devido às tensões existentes, aumentando a sua temperatura. Neste sentido, surge o ensaio de solicitação mecânica cíclica. Este ensaio, através de trações e compressões, permite a geração de calor nos provetes. Através da captação de dados de posição mínima e máxima do deslocamento ao longo do tempo é ainda possível prever o comportamento mecânico do material em função do número de ciclos operados.

A fig.3.13 ilustra a máquina de ensaios de solicitação mecânica cíclicos e todos os componentes auxiliares necessários para o funcionamento desta. Este equipamento, desenvolvido no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro, é composto por um arduino que comanda o motor elétrico linear consoante as condições pretendidas, pela célula de carga que capta a força ao longo do ciclo do ensaio e pelos softwares de calibração e captação de dados. Com um funcionamento semelhante a uma máquina de tração, este equipamento permite, também, a realização de ensaios de tração e de flexão. No âmbito desta dissertação, foi utilizado com o intuito de realizar ensaios de solicitação mecânica cíclica (sob a forma de trações cíclicas) a uma frequência de 5  $Hz$ . No que diz respeito às principais características, este equipamento apresenta uma força máxima de 100  $N$  e uma frequência variável até um máximo de 30  $Hz$ .

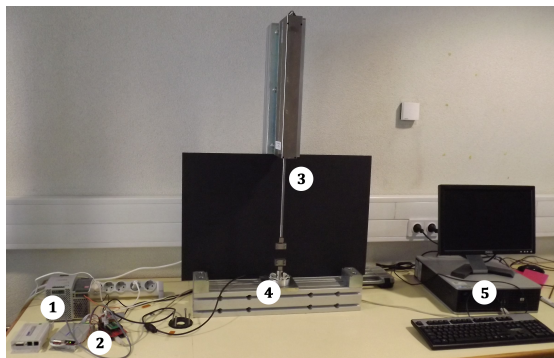


Figura 3.13: Máquina de ensaios de solicitação mecânica cíclica (1-Fonte de alimentação, 2-Arduino, 3-Ativador elétrico, 4-Garras metálicas e célula de carga, 5- Aquisição de dados - Computador).

Para efectuar este ensaio, deve colocar-se o provete no local que lhe é destinado e fixá-lo com auxílio de umas amarras metálicas. Posteriormente, e com recurso a computador com o software de calibração procede-se à calibração do ensaio, especificando a distância entre amarras, a frequência e qual a força desejada. Seguidamente ativa-se a máquina neste mesmo software e inicia-se o ensaio juntamente com o programa de captação de dados até completar o número de ciclos desejado, ou se detetar a rutura do provete ou o limite de deslocamento máximo admitido.



### 3.6 Análise termográfica

A fim de caracterizar o gradiente térmico (ou campo de temperaturas) gerado pela solicitação mecânica no provete em teste, recorreu-se a uma câmara termográfica de infravermelhos. Através da captação de dados durante os ensaios de solicitação mecânica, foi possível, através de um software específico, fazer o levantamento do comportamento termomecânico dos provetes.

Todos os corpos, com temperatura superior ao zero absoluto,  $0\text{ K}$  ( $-273^\circ\text{C}$ ), emitem radiação. Os raios infravermelhos constituem parte dessa radiação, sendo apenas uma pequena percentagem visível ao olho humano. Esta radiação varia consoante a emissividade e a temperatura a que está sujeito o corpo. O aumento da radiação é proporcional ao aumento da temperatura.

A termografia por infravermelhos é a técnica utilizada para converter radiação térmica (infravermelha) emitida pela superfície de um objeto, que é invisível ao olho humano devido ao seu comprimento de onda, em imagens visuais detalhadas do perfil de temperaturas. As câmaras termográficas captam e convertem a radiação infravermelha emitida pela superfície do objeto em estudo, numa imagem a duas dimensões numa escala de cores, sendo possível identificar as diferentes temperaturas da superfície do corpo em análise.

No âmbito desta dissertação foi utilizada a câmara termográfica *FLIR SC5000* (fig.3.14) para caracterização do campo de temperaturas geradas pela solicitação mecânica cíclica nos provetes. A tabela 3.5 resume as principais características deste equipamento.

Tabela 3.5: Especificações técnicas *FLIR SC5000*, adaptado de [59].

Resolução da imagem	$320 \times 256$ ou $640 \times 512$ <i>pixels</i>
Comprimento de onda	$2.5 - 5.1\mu\text{m}$
Temperaturas operacionais	$-20^\circ\text{C} / +55^\circ\text{C}$
Temperaturas de calibração	$-20^\circ\text{C} / +3000^\circ\text{C}$
Precisão de leitura	$\pm 1^\circ\text{C} / \pm 1\%$



Figura 3.14: Câmara termográfica de infravermelhos *FLIR SC5000*.



Depois de colocado o provete no local que lhe é destinado na máquina de solicitação mecânica, posicionada e calibrada devidamente a câmara termográfica de infravermelhos (fig.3.14), procedeu-se à configuração dos sistemas de aquisição de dados e iniciou-se a solicitação mecânica auxiliada pela termografia (fig3.15).

É importante referir que este ensaio foi também realizado no compósito híbrido obtido por injeção a fim de verificar a energia absorvida pela *SMA* em solicitação mecânica e sua ativação.

Em primeiro lugar, para os provetes exclusivamente em poliuretano termoplástico, foram realizados três ensaios em duas condições distintas (provetes novos e provetes testados). O procedimento adotado para aquisição de dados com a câmara termográfica de infravermelhos, em todos os ensaios, foi o seguinte: 30 *s* após se iniciar a gravação de dados, iniciou-se o ensaio cíclico, o qual teve uma duração de 4 *min*. Após este tempo, manteve-se a câmara ligada durante 2 *min*. Estes 2 *min* finais permitem analisar a dinâmica térmica durante o arrefecimento dos provetes.

Para os provetes de material compósito híbrido foi adotado o seguinte procedimento: 15 *s* após se iniciar a gravação de dados, realizou-se o ensaio cíclico durante 3 *min*. Após esse período manteve-se a câmara termográfica de infravermelhos ligada durante 2 *min*.

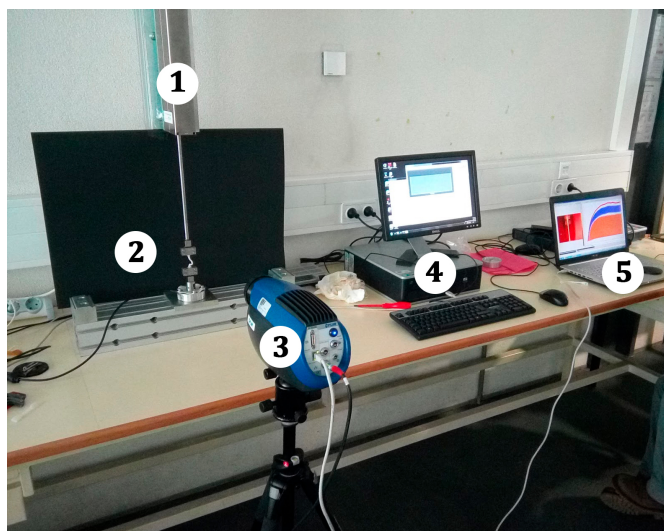


Figura 3.15: Ensaio termográfico - Instrumentos (1-Máquina de solicitação mecânica, 2-Painel de fundo negro, 3-Câmara termográfica de infravermelhos, 4-Aquisição de dados da solicitação mecânica, 5-Aquisição de dados da termografia).

### 3.7 Teste de recuperação de forma

O teste de recuperação de forma é um teste visual e consiste no aquecimento do nitinol até à sua temperatura de ativação, seguida de uma análise visual para determinar se este regressa à forma previamente programada.

De forma a verificar se quando aquecido à temperatura de injeção do poliuretano termoplástico, o nitinol volta à forma programada, não ocorrendo nova programação deste devido às elevadas temperaturas de injeção, o nitinol já programado foi aquecido a uma temperatura de 200 °C retido num gabarito de forma diferente da programada inicialmente, verificou-se que não havia qualquer alteração na programação inicial.

No que concerne ao teste de recuperação de forma, este foi feito tendo em conta duas abordagens distintas: a ativação por aquecimento com recurso a uma câmara térmica e a ativação por efeito de Joule.

#### 3.7.1 Ativação por aquecimento

A ativação do nitinol por intermédio de aquecimento foi feita com recurso a uma câmara climática. Nesta abordagem utilizou-se a câmara climática *Tira Clima TCC 4043* (fig.3.16a) para elevar gradualmente a temperatura do nitinol até à temperatura de ativação. Os filamentos de nitinol de temperatura de ativação de 37 °C e 45 °C foram suspensos sob uma grelha, verticalmente, com auxílio de umas massas (fig.3.16b). Foi inserido um termopar entre ambos os filamentos de forma a ser possível monitorizar a temperatura no interior da câmara, no local onde estes estavam colocados. De forma a visualizar o efeito de forma, aumentou-se a temperatura da câmara climática dos 20 °C aos 50 °C em intervalos de 5 °C. Uma vez estabilizada a temperatura da câmara, aguardou-se 3 *min* até aumentar a temperatura para o próximo patamar.

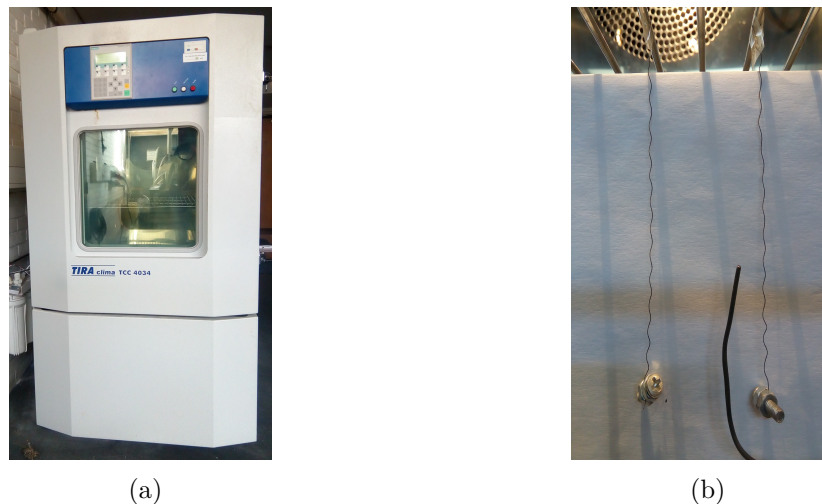


Figura 3.16: a) Câmara climática *Tira Clima TCC 4034*; b) Disposição do nitinol no ensaio de aquecimento térmico (nitinol 37 °C e 45 °C, respetivamente).

### 3.7.2 Ativação por efeito de Joule

A ativação da *SMA* por efeito de Joule, por sua vez, resulta do aquecimento da *SMA* quando esta é atravessada por uma corrente elétrica.

O efeito de Joule é a dissipação de potência sob a forma de calor, causado pelo choque dos elétrons livres com os átomos do material condutor. Ao receberem energia os átomos livres vibram mais intensamente. Quanto maior for essa vibração, maior será a libertação de calor, e consequentemente, maior será a temperatura do condutor.

Este efeito é muito aplicado nos aquecedores em geral, como por exemplo: as torradeiras, o ferro de engomar roupa, a lâmpada incandescente, entre outros.

Neste sentido ligou-se o filamento de nitinol a uma fonte de alimentação segundo o circuito elétrico da fig.3.17a, onde foram variados os valores de intensidade de corrente elétrica e diferença de potencial (0.3 V – 4 V e 0.3 A – 1.1 A).

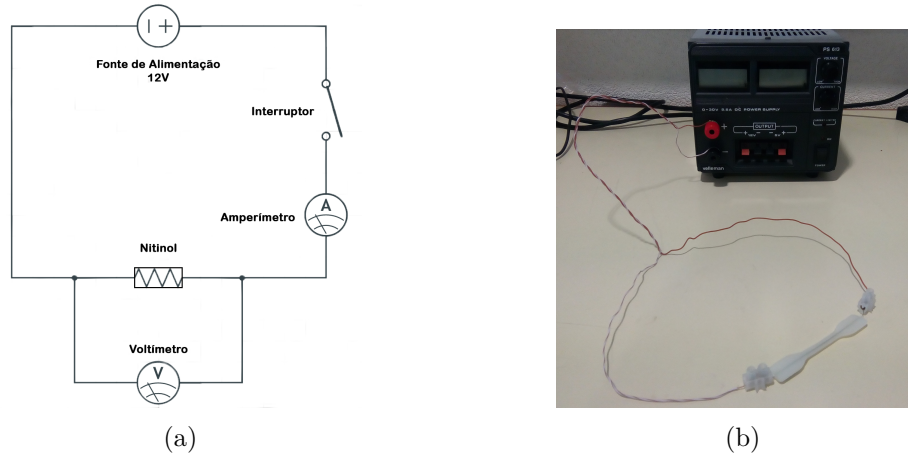


Figura 3.17: a)Esquema elétrico; b)Aquecimento por efeito de Joule.

O efeito de Joule é traduzido matematicamente pela equação 3.1.

$$E = R \times I^2 \times t \quad (3.1)$$

Onde,

$E$  - energia dissipada sob a forma de calor por efeito de Joule, em  $[J]$ ;

$R$  - resistência elétrica, em  $[\Omega]$ ;

$I$  - intensidade de corrente que percorre o condutor, em  $[A]$ ;

$t$  - tempo de passagem da corrente elétrica, em  $[s]$ .

Por sua vez, a equação 3.2 traduz o valor da resistência elétrica do fio condutor, neste caso, do filamento de nitinol.

$$R = \rho_R \times \frac{L}{A_t} \quad (3.2)$$

onde,  $R$  é a resistência elétrica ( $\Omega$ ),  $L$  é o comprimento do fio condutor,  $A_t$  a área da secção transversal do mesmo e  $\rho_R$  a resistividade do material que constitui o fio condutor.

Por fim, com recurso à equação 3.3 é possível determinar o aumento de temperatura no fio condutor, resultante do efeito de Joule.

$$Q = m \times c \times (T_f - T_i) \quad (3.3)$$

Onde,

$Q$  - calor dissipado por efeito de Joule, em  $[J]$ ;

$m$  - massa do fio condutor, em  $[kg]$ ;

$c$  - calor específico, em  $[J/kgK]$ ;

$T_f$  - temperatura final do fio condutor, em  $[K]$ ;

$T_i$  - temperatura inicial do fio condutor, em  $[K]$ .

### 3.8 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

A calorimetria diferencial de varrimento é uma técnica utilizada para determinar capacidades caloríficas, temperaturas de transição vítrea, energia e temperatura de reações endotérmicas e exotérmicas e temperaturas de transição de fase. Estes valores são obtidos tendo em conta a análise da energia absorvida pela amostra em comparação com uma referência. Uma vez que os dois cadinhos são aquecidos e arrefecidos à mesma velocidade, e como o material no interior de cada cadinho é diferente, requerem quantidades de energia distintas. É através deste balanço que é possível traçar os gráficos de fluxo de calor em função da temperatura.

A fig.3.18a apresenta o esquema de funcionamento do DSC. Nela é possível observar o mecanismo de aquecimento da amostra (S) e da referência (R).

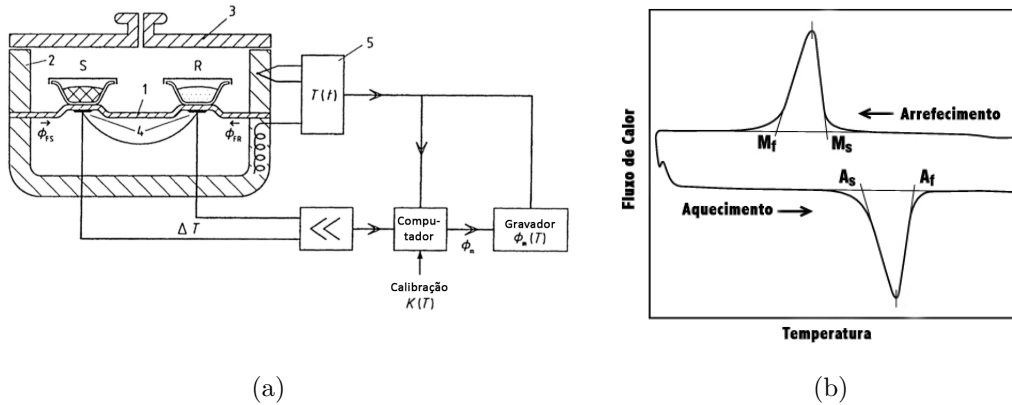


Figura 3.18: a) Esquema de funcionamento do DSC (S - Amostra e R - Referência) [60]; b) Termograma do nitinol [61].

Por sua vez, a fig.3.18b apresenta o termograma típico resultante de uma análise DSC em nitinol. Nesta, são visíveis dois picos. O pico do ciclo de arrefecimento (pico exotérmico) contempla as temperaturas de martensite inicial ( $M_s$ ) e martensite final ( $M_f$ ). Por sua vez, o pico correspondente ao ciclo de aquecimento (pico endotérmico) contempla as temperaturas de austenite inicial ( $A_s$ ) e de austenite final ( $A_f$ ).

A fim de caracterizar o nitinol programado a diferentes temperaturas de ativação e verificar se a sua programação estava conforme o pretendido, efetuou-se uma análise DSC para cada uma das temperaturas de ativação. Depois de cortadas, pesadas e devidamente encapsuladas nos respectivos cadinhos, as amostras foram sujeitas ao teste de

*DSC*. Para tal, foi utilizado o equipamento *PerkinElmer DSC 4000* com recurso a azoto líquido para atingir baixas temperaturas no decurso de cada ensaio. Para realizar os testes em *DSC* foi necessária a programação do ciclo de aquecimento e arrefecimento nos quais as amostras foram sujeitas. As amostras foram sujeitas, em primeiro lugar a um ciclo de aquecimento com temperatura inicial de  $-10^{\circ}\text{C}$  e temperatura final igual a  $110^{\circ}\text{C}$  com uma velocidade de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , seguido de um ciclo de arrefecimento dos  $110^{\circ}\text{C}$  aos  $-10^{\circ}\text{C}$  com uma velocidade de arrefecimento de  $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Idealmente, a temperatura inicial do ciclo de aquecimento deveria estar compreendida entre  $-80^{\circ}\text{C}$  e  $-100^{\circ}\text{C}$ , mas devido a limitações do equipamento não foi possível atingir tais temperaturas [62].

Antes de se efetuarem os testes, o *DSC* foi calibrado com Índio.



Figura 3.19: *PerkinElmer DSC 4000*.

### 3.9 Ensaio de flexão

O ensaio de flexão aplica uma carga pontual na zona central de um provete apoiado nas suas extremidades. Recorreu-se a este ensaio para avaliar o efeito da introdução dos filamentos de *SMA* na rigidez à flexão dos provetes e efeito de ativação.

#### Tipos de ensaio de flexão

O ensaio de flexão pode ser realizados segundo duas metodologias distintas:

- ensaio de flexão em três pontos;
- ensaio de flexão em quatro pontos.

No âmbito desta dissertação seguiu-se a metodologia do ensaio de flexão em três pontos. Neste método, é utilizado um provete bi-apoiado com aplicação de carga no centro da distância entre apoios, existindo assim três pontos de carga (fig.3.20a).

As principais propriedades obtidas através deste ensaio são: o módulo de elasticidade, o módulo de tenacidade, o módulo de resiliência e o módulo de rutura na flexão.

Os resultados fornecidos variam de acordo com a temperatura, velocidade de aplicação da carga, defeitos superficiais e principalmente com a geometria da secção transversal do provete.

Estes ensaios foram realizados a uma velocidade igual a  $1\text{ mm}/\text{min}$  à temperatura ambiente.

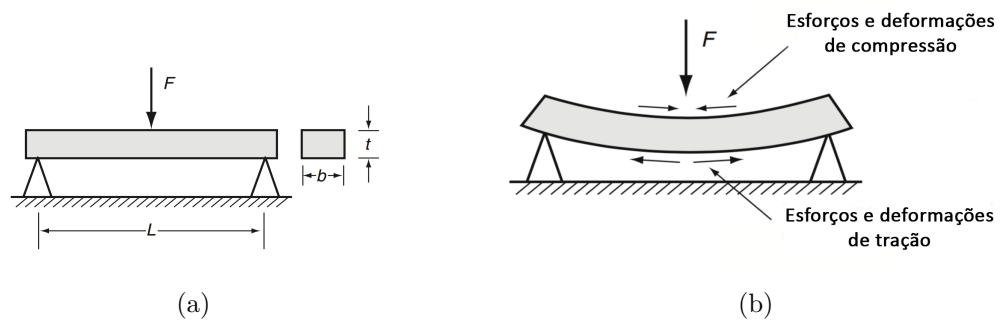


Figura 3.20: a) Carga inicial; b) Provete com deformação, adaptado de [7].

Através do módulo de elasticidade é possível avaliar a rigidez do compósito híbrido nas suas diferentes fases (ativo e não ativo). O módulo de elasticidade é calculado em função do deslocamento, considerando a tensão no regime elástico-linear através da seguinte expressão:

$$E = \frac{L^3 \times m}{4 \times b \times h^3} \quad (3.4)$$

Onde,

$E$  - módulo de elasticidade ou de módulo de *Young*, em  $[MPa]$ ;

$L$  - distância entre apoios, em  $[mm]$ ;

$m$  - inclinação inicial da recta do gráfico Força-Deflexão;

$b$  - lado maior da secção transversal do provete, em  $[mm]$ ;

$h$  - espessura do provete, em  $[mm]$ .



Parte III

**Apresentação de Resultados e  
Discussão**





## Capítulo 4

# Resultados Experimentais e Discussão

Concluído o trabalho experimental experimental procedeu-se à análise dos resultados obtidos.

### 4.1 Resultados da avaliação preliminar

Inicialmente foram feitos ensaios de solicitação mecânica cíclica e análises termográficas de forma a determinar qual a matriz polimérica a ser usada e qual a metodologia a ser abordada para a geração de um gradiente térmico na matriz polimérica capaz de promover a ativação do reforço com memória de forma.

#### 4.1.1 Solicitação mecânica cíclica

Este primeiro ensaio de solicitação mecânica cíclica serviu para excluir o polietileno enquanto matriz polimérica do compósito híbrido. Verificou-se que, devido à sua elevada rigidez e consequente baixa flexibilidade o gradiente térmico gerado é pouco significativo. O polietileno, testado a uma força de 100 *N* e a uma frequência de 5*Hz*, manteve a sua forma original, não havendo deformação significativa.

A fig.4.1 apresenta o resultado dos ensaios de solicitação mecânica para provetes em *TPU* e em *PE*. Estes ensaios tiveram a duração de 4 *min* e foram realizados a uma força de 100 *N* à temperatura ambiente. Cada provete apresenta duas curvas, uma correspondente à posição máxima e outra correspondente à posição mínima de deslocamento do provete em solicitação mecânica. A diferença entre estas duas posições reflete a deformação do provete a cada ciclo. Neste gráfico é notório o aumento da deformação de forma acentuada no *TPU* nos primeiros 200 ciclos, a partir desse ponto a deformação manteve-se constante. Por sua vez, os provetes de polietileno mantêm a sua deformação próxima de zero ao longo do ciclo. Como referido anteriormente, tal facto deve-se à elevada rigidez característica do polietileno.

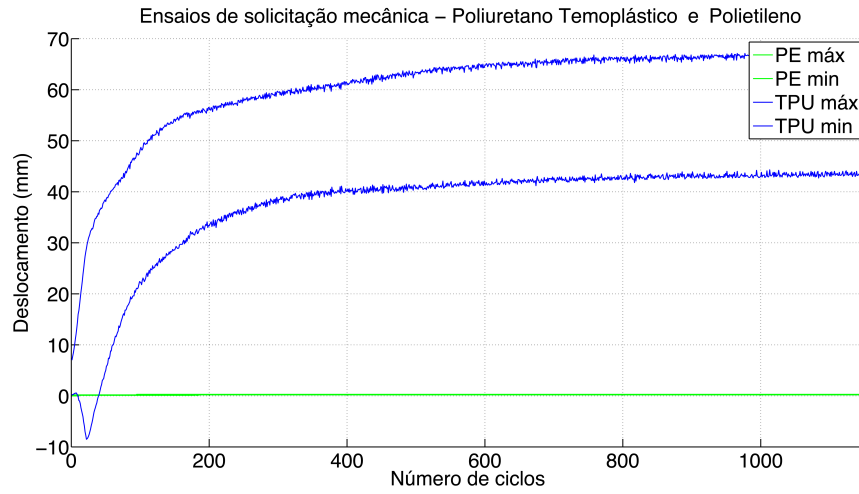


Figura 4.1: Solicitação mecânica - *TPU* e *PE*.

A fig.4.2 permite analisar em maior detalhe a solicitação mecânica de um provete de *PE*, neste caso, o provete *PE\_1*. Nesta é notória uma deformação inicial muito baixa nos primeiros 200 *ciclos*, mantendo-se constante até aos 1200 *ciclos* (deslocamento de 0,1 *mm*). Perante este resultado, excluiu-se o polietileno como matriz polimérica para o compósito híbrido. Contudo, procedeu-se a ensaios térmicos para confirmar se à solicitação mecânica cíclica correspondia um campo térmico e qual a sua ordem de grandeza. A análise termográfica permitirá posteriormente proceder a essa quantificação.

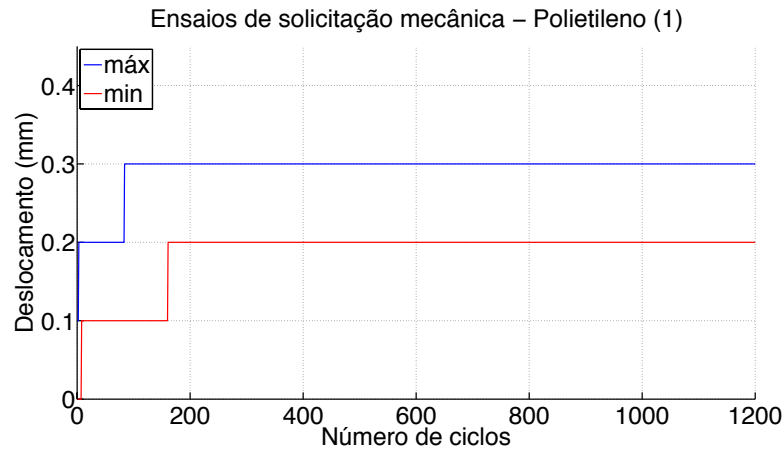


Figura 4.2: Solicitação mecânica - *PE\_1*.

Para uma melhor análise do comportamento dos provetes de *TPU* quando submetidos a solicitação mecânica efetuaram-se testes com diferentes níveis de força aplicada (62.5 *N*, 70 *N* e 100 *N*), mantendo a frequência de 5 *Hz*.

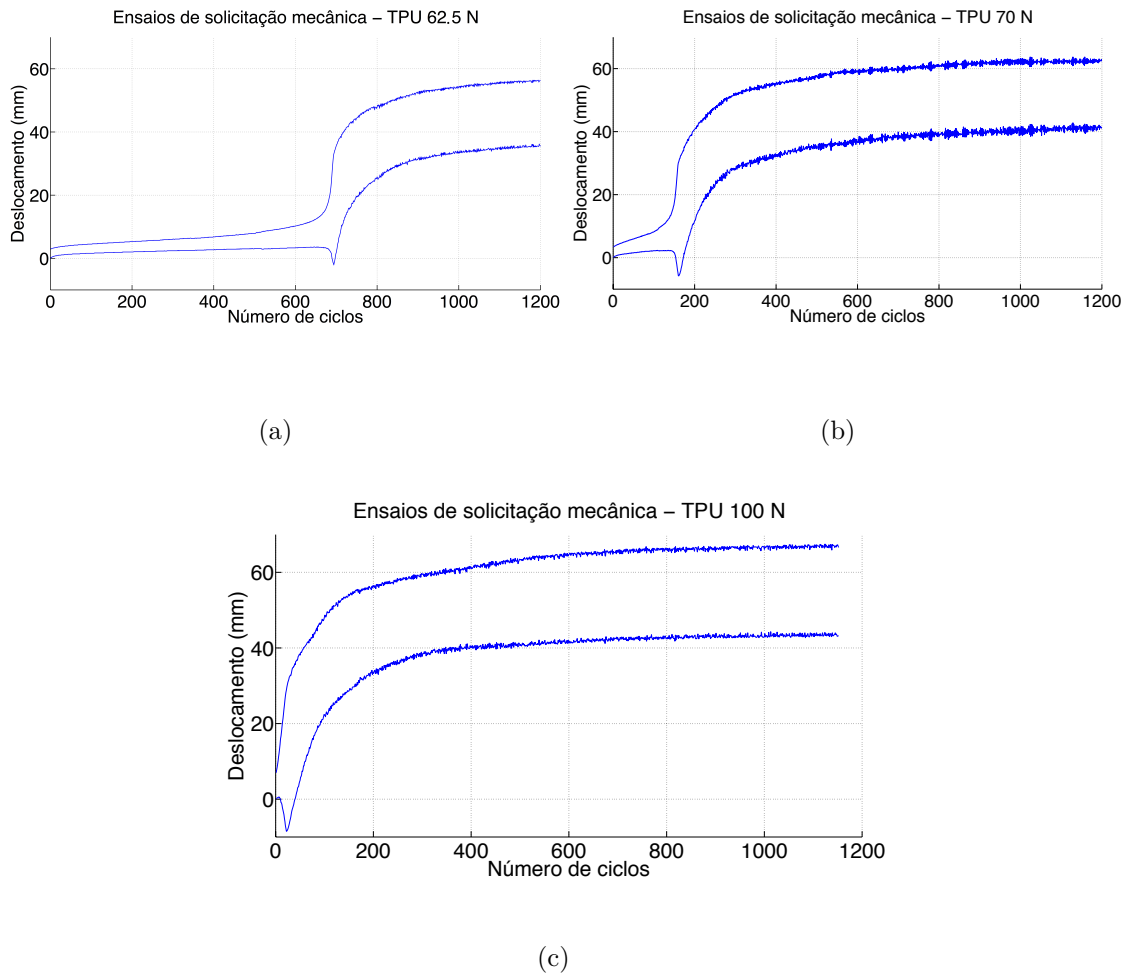


Figura 4.3: Solicitação mecânica: a) *TPU 62.5 N*; b) *TPU 70 N*; c) *TPU 100 N*.

Os gráficos presentes na fig.4.3 representam o comportamento mecânico de três provetes em solicitação mecânica cíclica em tração. Em ambos os provetes é notória a existência de dois regimes: regime elástico e o regime plástico. O regime inicial, ou regime elástico, é aquele que corresponde a deslocamentos inferiores a 10 *mm* nos ciclos iniciais, sendo que neste regime não há quaisquer alterações na estrutura do provete. Com o aumento do número de ciclo, os provetes entram no regime plástico, correspondendo este a um regime de alteração das propriedades mecânicas e estruturais dos provetes. A zona de transição de regimes é marcada pelo decréscimo acentuado na posição mínima ao mesmo tempo que se sucede um aumento acentuado na posição máxima. Para o caso do provete *TPU\_62.5N* esta transição de regime ocorre depois de 700 *ciclos* (aproximadamente), ou seja, depois de decorridos 140 *s*.

A análise destes gráficos permite concluir que o aumento da força a uma frequência constante de 5 *Hz* resulta numa transição de regimes mais rápida e num aumento da deformação plástica.

### 4.1.2 Análise termográfica

Numa primeira abordagem recorreu-se à termografia para verificar se os provetes, quando submetidos a solicitação mecânica geravam campos térmicos suficientemente elevados para ativar o nitinol. Ou seja, uma vez que o nitinol utilizado no âmbito de dissertação foi programado para temperaturas de ativação de  $37^{\circ}\text{C}$  e  $45^{\circ}\text{C}$ , o provete de poliuretano termoplástico em solicitação teria que gerar energia suficiente de forma a atingir os  $45^{\circ}\text{C}$ .

Foram realizados ensaios térmicos aos provetes de polietileno submetidos a uma solicitação mecânica cíclica. Este ensaio térmico vem reforçar a ideia de que o polietileno não é adequado para estas aplicações pois não gera energia suficiente quando submetido à solicitação mecânica considerada nos ensaios.

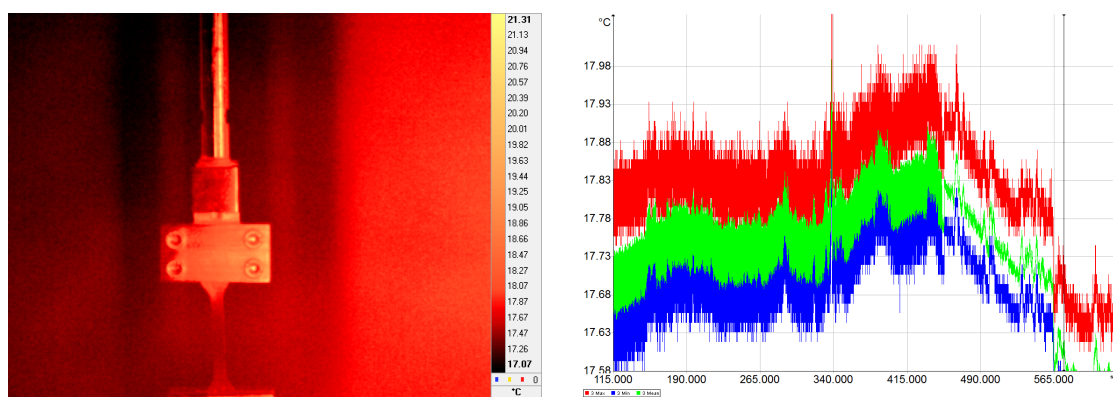


Figura 4.4: Termograma e dinâmica térmica - provete polietileno.

A fig.4.4 apresenta o termograma e a dinâmica térmica de um provete de polietileno quando submetido a uma solicitação mecânica. A dinâmica térmica traduz a temperatura máxima (a vermelho), média (a azul) e mínima (a verde), ao longo de uma linha longitudinal no provete. A temperatura no provete em solicitação mecânica durante 10 min variou entre  $17.58^{\circ}\text{C}$  e  $17.98^{\circ}\text{C}$ , ou seja manteve-se praticamente constante, constatando-se a impossibilidade de, com este polímero em solicitação mecânica cíclica, se gerar um campo térmico suficientemente elevado para proceder à ativação da SMA.

O passo seguinte foi o teste termográfico a três provetes em poliuretano termoplástico.

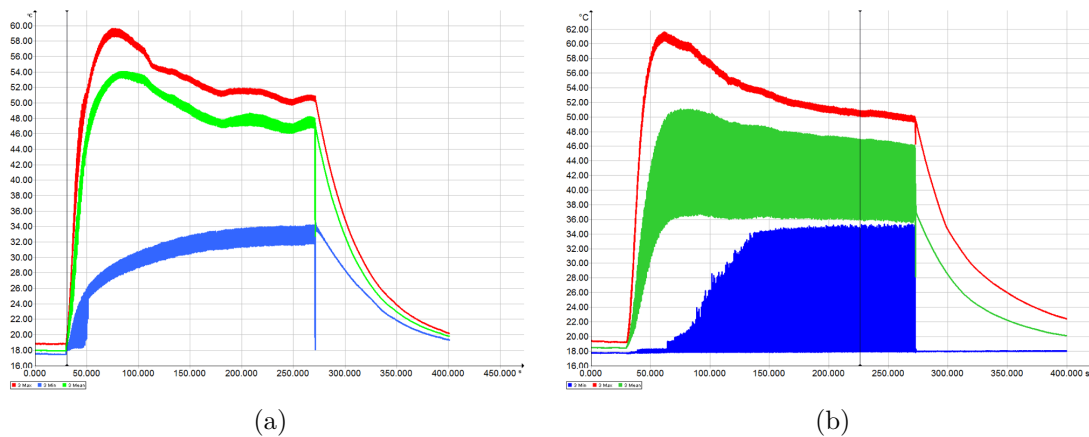


Figura 4.5: Dinâmica térmica: a)Provete A; b)Provete B.

Na fig.4.5 é apresentada a dinâmica térmica dos provetes em *TPU* A e B. De igual forma à fig.4.4 são apresentadas a temperatura máxima (a vermelho), média (a azul) e mínima (a verde), ao longo de uma linha definida sobre a longitudinal do provete. Tal como apresentado nesta figura, a temperatura máxima alcançada é aproximadamente 60 °C e 62 °C nos provetes A e B, respetivamente. Estes resultados demonstram que é possível alcançar a temperatura necessária à ativação do nitinol quando o compósito é solicitado ciclicamente, com este sistema polimérico.

De forma a determinar mais detalhadamente o perfil térmico do provete e qual a região deste que mais energia gerava, durante a solicitação mecânica, procedeu-se à análise apresentada na fig.4.6 e 4.7.

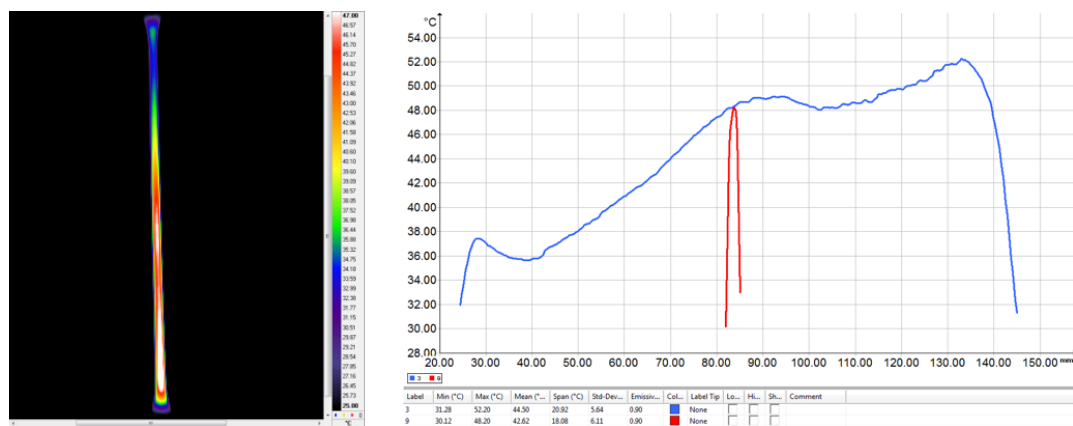


Figura 4.6: Termograma e perfis de temperaturas do provete A.

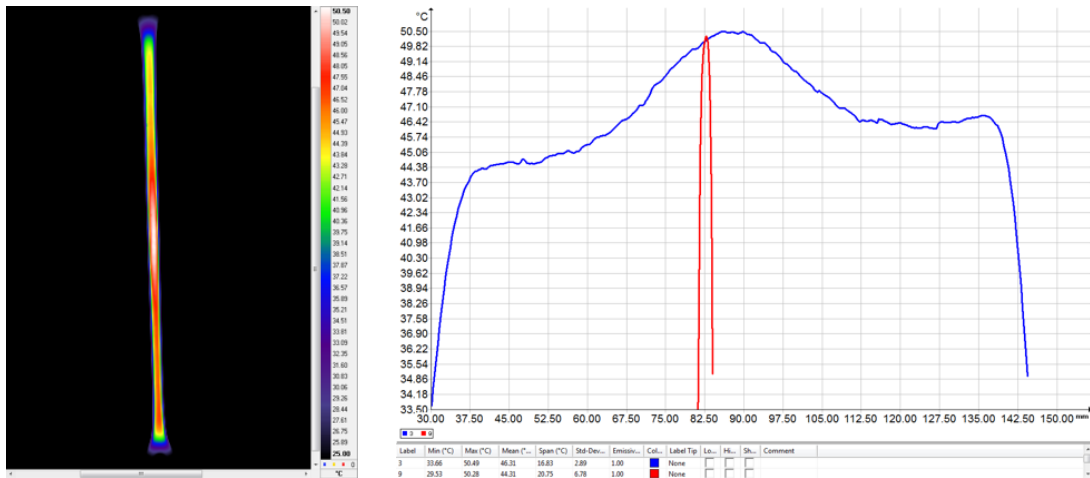


Figura 4.7: Termograma e perfis de temperaturas do provete B.

Nas fig.4.6 e 4.7 são apresentados os termogramas e os perfis de temperaturas dos provetes A e B, respetivamente. Estes foram obtidos segundos antes de terminado o carregamento cíclico ( $t \simeq 270 \text{ s}$ ), sendo que as figuras dizem respeito a um instante em que o provete foi submetido a uma força de tração. A linha a vermelho indica o perfil de temperaturas segundo uma linha transversal no pescoço do provete enquanto que a linha a azul indica o perfil de temperaturas segundo uma linha longitudinal ao longo do provete. Através desta análise conclui-se que o local onde se pode observar uma temperatura mais alta varia longitudinal ao longo de cada provete, sendo no entanto, sempre no pescoço central. Foi pois, esta a região selecionada para colocar o nitinol.

De forma a determinar o comportamento termomecânico de um provete de poliuretano usado, tendo este sido deformado plasticamente anteriormente, fez-se novo ensaio de solicitação mecânica com recurso à câmara termográfica de infravermelhos aos três provetes de *TPU* usados inicialmente.

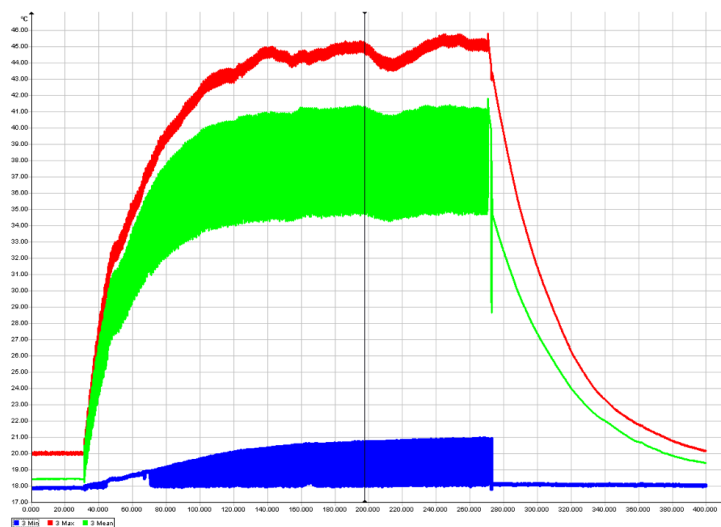


Figura 4.8: Dinâmica Térmica - provete A usado.

A fig.4.8 apresenta a dinâmica térmica do provete A usado. Nela estão contempladas a temperatura máxima, média e mínima, ao longo de uma linha desenhada sobre a longitudinal do provete. Verifica-se que a temperatura no provete é menor quando comparada com a obtida num provete não solicitado. É possível também verificar que a temperatura inicial aumenta mais lentamente relativamente a um provete não solicitado. Isto acontece devido às alterações das propriedades do provete quando este é deformado plasticamente. É importante referir que, mesmo perante esta alteração das propriedades, o poliuretano termoplástico deformado plasticamente é capaz de gerar campos térmicos suficientemente altos para ativar o nitinol.

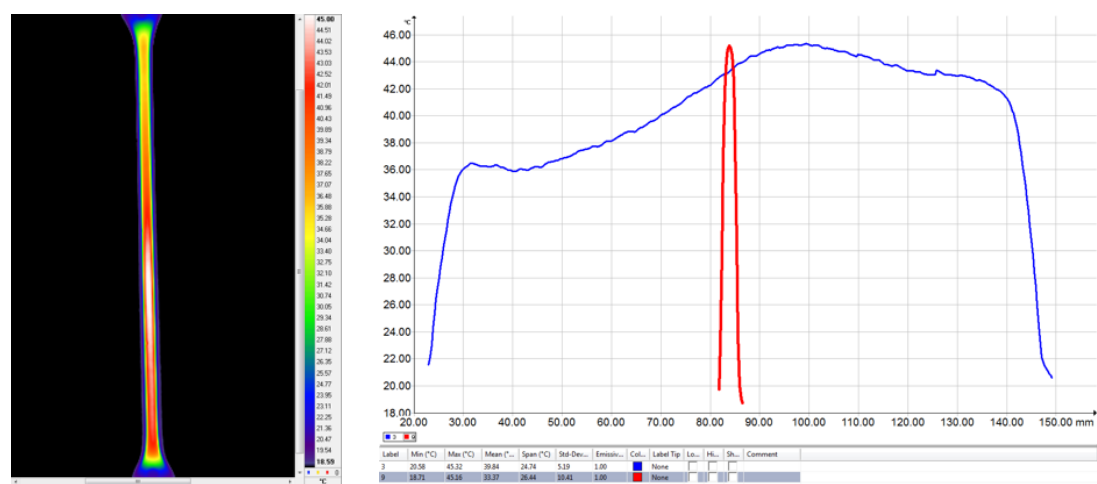


Figura 4.9: Termograma e perfis de temperatura - Provete A usado.

A fig.4.9 ilustra o termograma e o perfil de temperaturas, segundos antes de terminado o carregamento cíclico ( $t \simeq 270$  s). Neste instante, o provete foi submetido a uma tração. Através da análise desta figura, e tal como sucedido nos provetes não solicitados, o ponto de maior temperatura coincide com o centro do pescoço do provete.



## 4.2 Ativação do efeito de memória de forma

### Ativação do nitinol por aquecimento

Uma vez realizada a programação do nitinol, segundo o ciclo térmico mais adequado, procedeu-se à ativação do mesmo por intermédio do aquecimento da liga com recurso a uma câmara climática. Foram testados o nitinol de temperatura de ativação  $37^{\circ}\text{C}$  (designado por niti\_37) e o nitinol de temperatura de ativação  $45^{\circ}\text{C}$  (designado niti\_45) (fig.4.10).

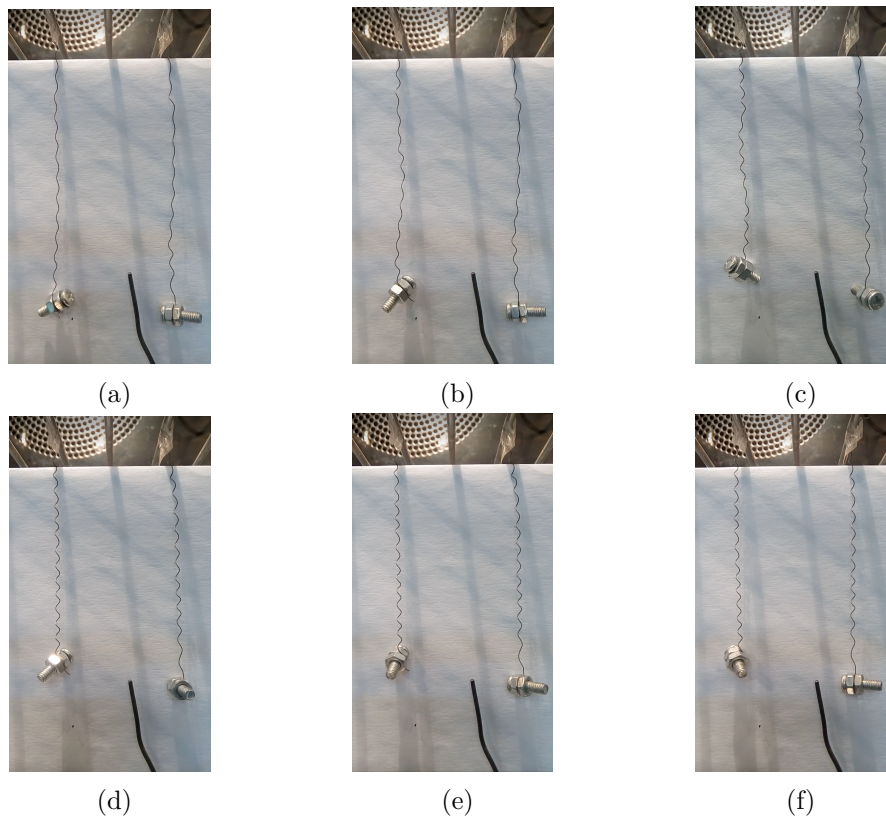


Figura 4.10: Efeito de memória de forma do nitinol programado em função do tempo.

A fig.4.10 apresenta o efeito da memória de forma. Inicialmente, a uma temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$  estavam ambas as ligas praticamente esticadas (fig.4.10a). Ao minuto 13 e a uma temperatura aproximada de  $33^{\circ}\text{C}$  o niti\_37 entra na fase de austenite e começa a evidenciar sinais de recuperação de forma, enquanto que o niti\_45 permanece inalterado (fig.4.10b). Momentos antes do niti\_37 ter a sua forma totalmente recuperada e a uma temperatura na câmara de aproximadamente  $38^{\circ}\text{C}$ , o niti\_45 entra na fase de austenite e evidenciam-se sinais de recuperação de forma (fig.4.10c). Ao minuto 21 e com uma temperatura na câmara de  $40^{\circ}\text{C}$  o niti\_37 apresenta a sua forma totalmente recuperada (fig.4.10d). Aos  $45^{\circ}\text{C}$  o niti\_45 apresenta a sua forma praticamente recuperada (fig.4.10e), sendo essa alcançada segundos depois com um ligeiro aumento da temperatura (fig.4.10f).

### Ativação do nitinol por efeito de Joule

Em alternativa à ativação do nitinol por intermédio de uma câmara climática recorreu-se ao efeito de Joule a fim de ativar o nitinol. Neste método foram testados, o nitinol de temperatura de ativação  $37^{\circ}\text{C}$  (designado por niti\_37) e o nitinol de temperatura de ativação  $45^{\circ}\text{C}$  (designado niti\_45). A fig.4.11 apresenta uma sucessão de transformações de forma do nitinol quando sujeito a um aquecimento por efeito de Joule. Inicialmente, com a fonte de alimentação desligada, o nitinol encontrava-se na posição apresentada na fig.4.11a. Posteriormente ligou-se a fonte de alimentação e aplicou-se uma intensidade de corrente igual a  $0.40\text{ A}$  e uma diferença de potencial de  $1.1\text{ V}$ . Com esta aplicação de corrente elétrica o nitinol aqueceu e retomou parcialmente à sua forma previamente programada (fig.4.11c). Para um aquecimento mais eficaz e melhor resultados na recuperação da memória de forma aumentou-se a intensidade da corrente para  $0.62\text{ A}$  correspondendo um diferença de potencial de  $1.7\text{ V}$ . Com a aplicação destes parâmetros o nitinol recuperou a sua forma total programada (fig.4.11f).

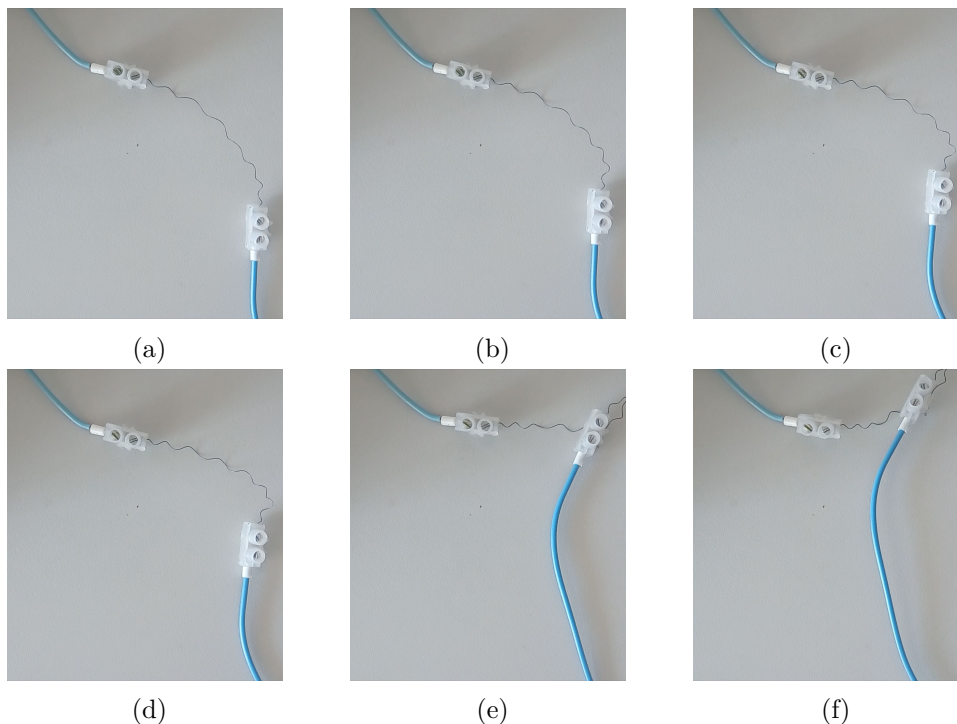


Figura 4.11: Ativação e recuperação de memória de forma do nitinol por efeito de Joule em função do tempo.

### 4.3 Análise por calorimetria diferencial de varrimento (*DSC*)

A análise por calorimetria diferencial de varrimento constitui uma das melhores ferramentas de análise térmica do nitinol. Através desta é possível determinar as temperaturas de transição de fase do nitinol. Os resultados dos testes *DSC* são mostrados nas figuras 4.12 e 4.13. Nestas é possível encontrar um pico endotérmico entre as temperaturas  $A_s$  e  $A_f$  na linha inferior correspondente ao ciclo de aquecimento. Por sua vez, na linha superior, correspondente ao ciclo de arrefecimento, é possível encontrar um pico exotérmico entre as temperaturas  $M_s$  e  $M_f$ .

A fig.4.12 apresenta o resultado do teste *DSC* no nitinol programada para uma temperatura de ativação de 37 °C. Através da análise desta, é possível verificar a existência de mudanças de fase no nitinol. Estas são comprovadas pela existência de variações no comportamento térmico do material, mais propriamente através de existência de reações endotérmicas e exotérmicas. No ciclo de aquecimento (linha inferior) ocorre a mudança de fase de martensite para austenite através de uma absorção de energia (reação endotérmica). O efeito de memória de forma começa a evidenciar-se aos 29.7 °C ( $A_s$ ). Esta recuperação de forma é completa quando se atinge a  $A_f$  aos 44.8 °C. O ciclo de arrefecimento (linha superior) traduz a reação inversa, ou seja, a transição de austenite para martensite. Esta transição ocorre com a libertação de energia (reação exotérmica) e inicia-se aos 39.1 °C ( $M_s$ ) completando-se aos 27.8 °C ( $M_f$ ).

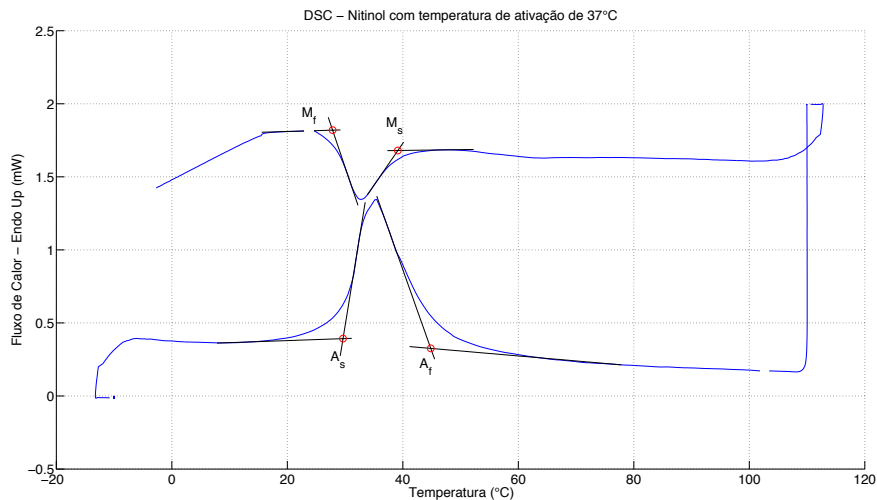


Figura 4.12: *DSC* - Nitinol programado para ativar aos 37 °C.

Por sua vez, a fig.4.13 apresenta resultado do teste *DSC* no nitinol programado para uma temperatura de ativação de 45 °C. À semelhança do caso anterior, este nitinol, apresenta também mudanças de fase por intermédio de reações endotérmicas e exotérmicas. A transição de martensite para austenite dá-se aos 21.7 °C ( $A_s$ ), por intermédio de uma reação endotérmica (linha inferior). A recuperação da forma pré-programada é concluída com a  $A_f$  aos 56.8 °C. A transição inversa, austenite para martensite, começa com a  $M_s$  aos 54.4 °C e completa-se aos 25.0 °C com a  $M_f$ .

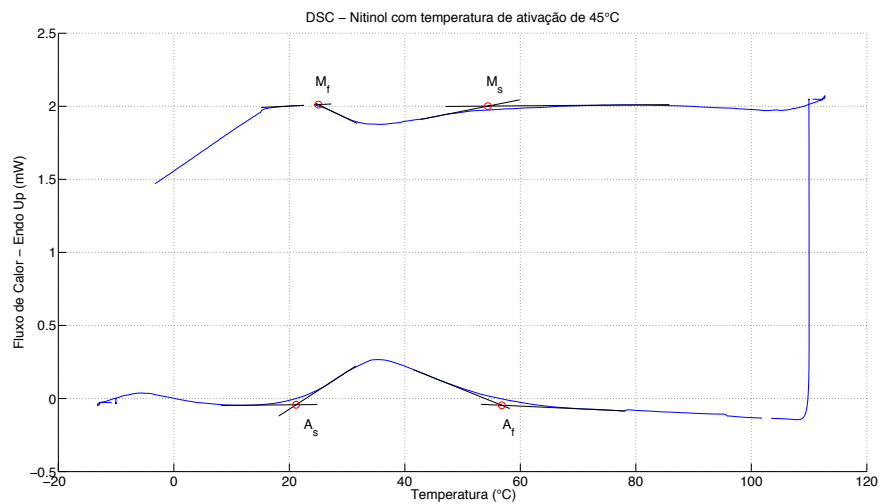


Figura 4.13: *DSC* - Nitinol programado para ativar aos 45 °C.

O método para a determinação das temperaturas de transformação nos ensaios *DSC* é manual: cada temperatura de transformação é obtida através da interseção da linha base com a extensão da reta de maior inclinação do pico da curva (procedimento adaptado da norma ASTM F 2005-00 *Terminology for Nickel-Titanium Shape Memory Alloys* [62]).

Tabela 4.1: Resultados do teste *DSC* do nitinol 37 °C e nitinol 45 °C.

	$A_s$ (°C)	$A_f$ (°C)	$M_s$ (°C)	$M_f$ (°C)
Nitinol 37 °C	29.7	44.8	39.1	27.8
Nitinol 45 °C	21.7	56.8	54.4	25.0

A tabela 4.1 apresenta uma síntese e comparação das temperaturas de transformação de fase dos filamentos de nitinol testados.

É de salientar que estes resultados foram obtidos através de uma análise direta do nitinol no *DSC*, não havendo qualquer processo de condicionamento da superfície do nitinol (decapagem) antes de executar os ensaios *DSC*.

## 4.4 Produção do compósito híbrido

No que diz respeito à elaboração do compósito híbrido, e como referido anteriormente na secção 3.4, foram utilizadas duas metodologias diferentes para a produção deste compósito.

### 4.4.1 Adaptação do molde

Nesta primeira abordagem, a adaptação do molde, foi muito difícil obter um provete de boa qualidade para o desenvolvimento desta dissertação. Esta abordagem apresenta muitos problemas e dificuldades, entre os quais se destacam: a apresentação de rebarba nos provetes e a má incorporação do nitinol no interior do provete. Foram injetados cerca de 8 provetes, e em todos eles o nitinol ficou mal posicionado, havendo partes em que este não está embutido na matriz polimérica. A maior dificuldade, sendo esta um factor determinante para a obtenção de provetes nas devidas condições, foi o facto de aquando do fecho do molde a centragem e estiramento do filamento de nitinol ser muito difícil e complexa, uma vez que este acabou por ficar apertado nas paredes do molde por diversas vezes, ficando assim descentrado.

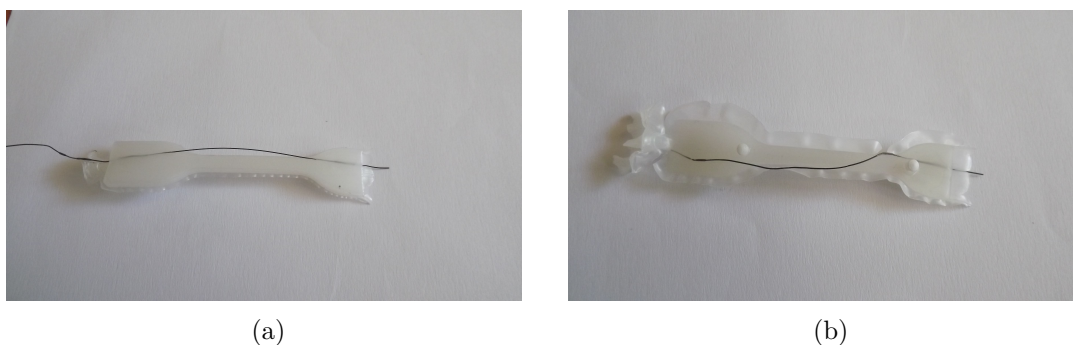


Figura 4.14: Provetes injetados resultantes da adaptação do molde.

A fig.4.14 apresenta dois dos provetes obtidos através desta metodologia. Nela pode-se comprovar a dificuldade de incorporar o nitinol na matriz polimérica em boas condições. A apresentação de rebarba e a diminuição da secção na parte inferior do provete são, também, aspetos negativos a destacar. É de notar que foram ainda alteradas as condições de processamento do poliuretano termoplástico. No entanto, não foi possível obter provetes de boa qualidade. Perante esta realidade verificou-se a necessidade de criar um novo molde.

#### 4.4.2 Novo molde

Depois de concluída a modelação e fabrico do molde passou-se para o fabrico do compósito híbrido neste novo molde. O facto de este molde permitir a colocação e fixação do nitinol e sua centragem, melhorou a qualidade dos provetes obtidos. Porém não foram obtidos tantos provetes como esperado inicialmente. O facto do molde ter sido maquinado em alumínio determinou o baixo número de provetes de compósito híbrido obtidos em condições ideais. O elevado desgaste do molde por este ser em alumínio e a dificuldade em obter provetes híbridos em que o nitinol estivesse perfeitamente esticado e centrado foram sem dúvida os maiores entraves desta abordagem. Aliadas a estes, o facto do nitinol sofrer rutura no interior do molde aquando a injeção do polímero por estar demasiado esticado e a má centragem do nitinol na matriz por este não estar devidamente esticado, resultaram também em provetes defeituosos.

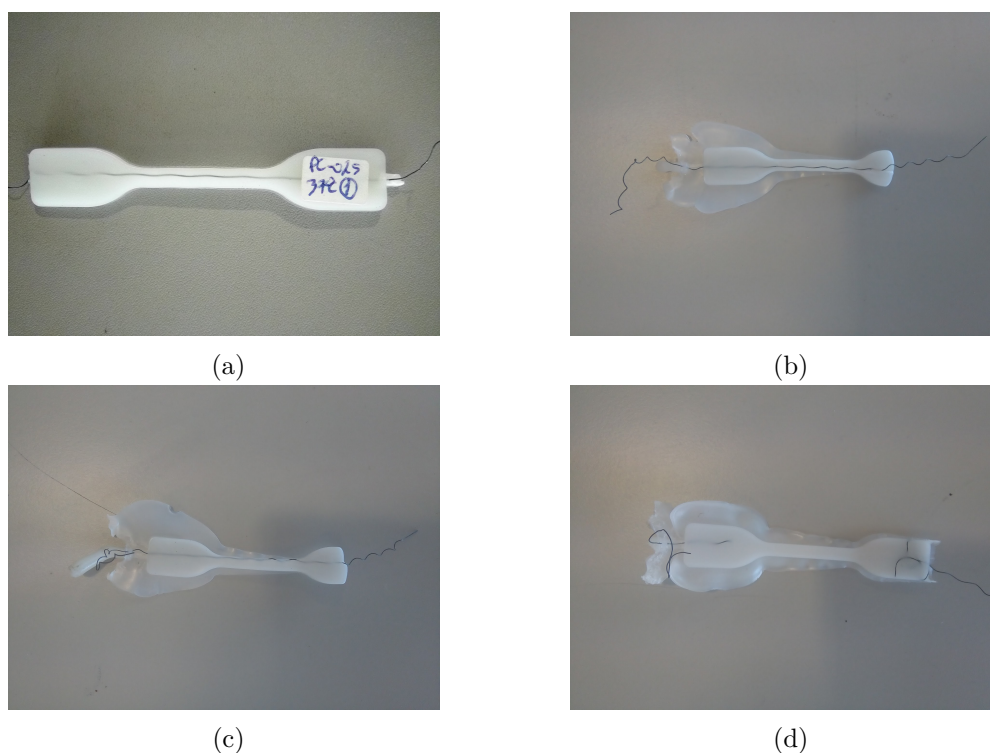


Figura 4.15: Provetes injetados resultantes do novo molde.

A fig.4.15 apresenta os vários tipos de provetes obtidos através da utilização do novo molde. A fig.4.15a apresenta um provete com o filamento de nitinol perfeitamente incorporado e centrado (quer em largura quer em espessura) na matriz polimérica. Por sua vez a fig.4.15b e a fig.4.15c apresentam uma injeção incompleta com muita rebarba. Estes provetes são resultado do elevado estado de desgaste do molde. É também notório o desalinhamento do nitinol na matriz polimérica devido ao facto do nitinol não estar perfeitamente esticado e às forças exercidas pelo material polimérico aquando da sua injeção.



Por último, a fig.4.15d, que apresenta um provete em más condições devido à rutura do filamento de nitinol durante a injeção. Este foi também um resultado muito comum, uma vez que é difícil de conciliar o grau de estiramento do nitinol com as forças exercidas durante a injeção do polímero.

Tabela 4.2: Provates obtidos através do novo molde.

Temperatura de ativação (°C)	Número de provates	Tipo de passo	Diâmetro do <i>NiTi</i> (mm)	Designação
37	3	curto	0.25	37_PC_1; 37_PC_2; 37_PC_3
37	3	longo	0.25	37_PL_1; 37_PL_2; 37_PL_3
45	3	curto	0.25	45_PC_1; 45_PC_2; 45_PC_3
45	3	longo	0.25	45_PL_1; 45_PL_2; 45_PL_3

A tabela 4.2 apresenta, de forma resumida, os provates em boas condições obtidos através do uso do novo molde.

Depois da injeção de 7 provates em bom estado, 5 em condições satisfatórias e uns defeituosos, o elevado desgaste do molde ditou a obtenção de provates em bom estado. Na reta final, a injeção não era completa e a rebarba apresentada nos provates era significativa. Perante esta situação, decidiu-se efetuar ensaios de solicitação mecânica cíclica, auxiliada por termografia de *IV* nos provates em melhores condições. Reservaram-se ainda, alguns provates para os ensaios de flexão e ativação do nitinol por efeito de Joule.

## 4.5 Resultados dos materiais selecionados

Nesta secção são apresentados os resultados relativos à solicitação mecânica dos provetes híbridos com auxílio à termografia, bem como os ensaios do compósito híbrido com o nitinol por efeito de Joule e os resultados referentes aos ensaios de flexão.

Foram analisados cinco provetes híbridos em solicitação mecânica cíclica em simultâneo com a termografia:

- 37\_PC\_1;
- 37\_PC\_2;
- 37\_PL\_1;
- 45\_PL\_1;
- 45\_PL\_2.

### 4.5.1 Solicitação mecânica cíclica e termografia

A fim de testar os provetes híbridos de forma a que estes gerassem energia para ativar a *SMA*, foi necessário o ajuste da força programada na máquina de solicitação mecânica para que esta não fosse excessiva ou insuficiente. Excessiva na forma em que resultava numa quebra da *SMA* no interior do provete, fazendo com que esta acabasse por se libertar da matriz polimérica, e insuficiente na medida em que as temperaturas geradas no interior do provete não eram suficientes para alcançar os 37 °C e 45 °C de ativação da liga.

Neste sentido, procedeu-se aos seguintes testes de solicitação mecânica com análise termográfica em simultâneo:

- a) O provete 37\_PC\_1 foi testado a uma força de 65 *N*;
- b) O provete 37\_PC\_2 foi testado a uma força de 90 *N*;
- c) O provete 37\_PL\_1 foi testado a uma força de 75 *N*;
- d) Os provetes 45\_PL\_1 e 45\_PL\_2 foram testados a uma força de 80 *N*.



### Provete 37\_PC\_1

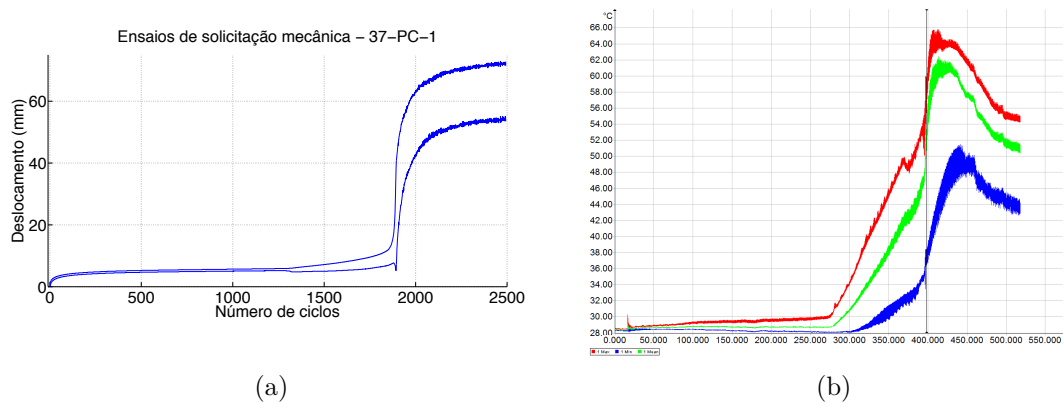


Figura 4.16: Provete 37\_PC\_1: a)Solicitação mecânica ; b)Dinâmica térmica.

O primeiro provete foi testado a uma força de 65 N de forma a gerar energia no seu interior sem comprometer o estado da *SMA*. Porém, esta força não foi suficiente para se alcançar as temperaturas pretendidas. Nos primeiros 1250 *ciclos* que o provete esteve sujeito a solicitação mecânica atingiram-se 30 °C, temperatura abaixo da pretendida (fig.4.16). Nos ciclos seguintes, a fadiga provocou a rutura da parede do provete, expondo dessa forma a *SMA* ao ar livre (ciclo 1300 - fig.4.17a). Uma vez exposta a *SMA*, foi uma questão de tempo até se soltar completamente. Ao ciclo 1500, aproximadamente, a *SMA* solta-se da matriz polimérica, deixando de oferecer resistência à solicitação mecânica (fig.4.17b). Nos ciclos seguintes o provete entrou em deformação plástica, comportando-se de igual forma aos provetes de *TPU* isentos de *SMA*.

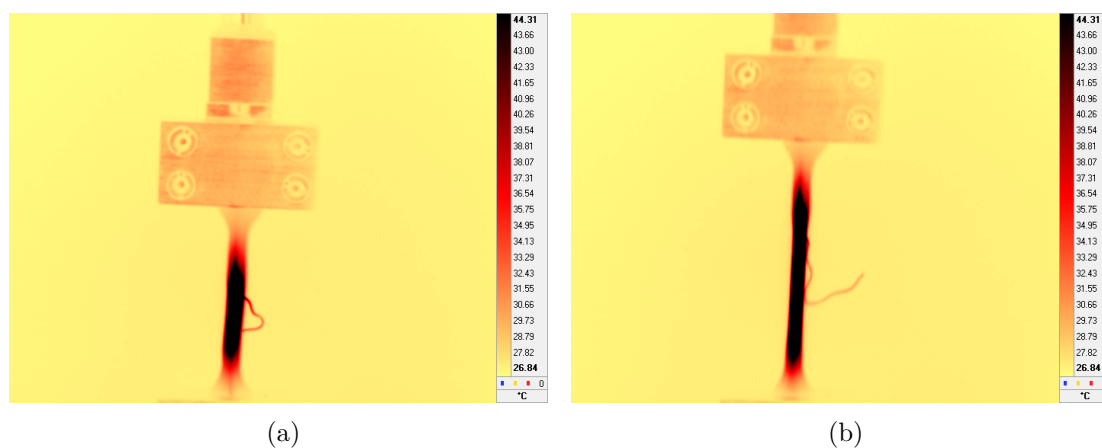


Figura 4.17: Provete 37\_PC\_1: a)SMA exposta (1300 ciclos); b)Libertação da *SMA* (1500 ciclos).

### Provete 37\_PC\_2

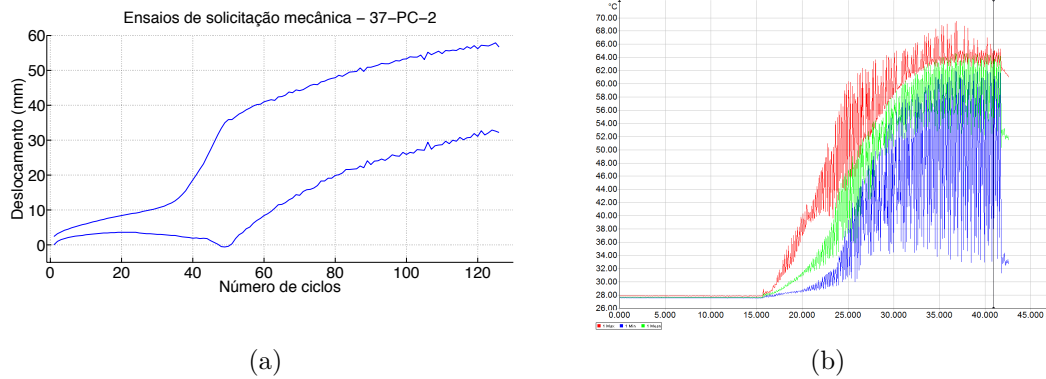


Figura 4.18: Provete 37\_PC\_2: a)Solicitação mecânica ; b)Dinâmica térmica.

De forma a gerar o campo térmico pretendido à ativação da *SMA*, aumentou-se a força no ensaio de solicitação mecânica. Este segundo ensaio foi realizado a uma força de 90 N. Contudo, essa força foi excessiva e resultou numa deformação muito elevada e rápida do provete, resultando na exposição da *SMA* ao ar livre 6 s após o início do ensaio (ciclo 30 - fig.4.19a) e na sua libertação ao ciclo 40 (fig.4.19b). Nos ciclos seguintes e à semelhança do provete 37\_PC\_1, este provete comportou-se como um provete exclusivamente de *TPU*.

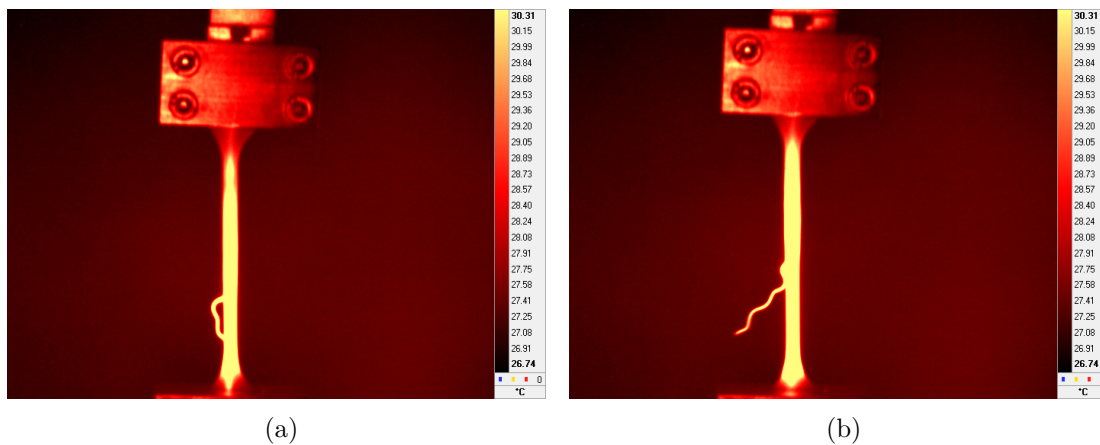


Figura 4.19: Provete 37\_PC\_2: a)SMA exposta (30 ciclos); b)Expulsão da *SMA* (45 ciclos).

### Provete 37\_PL\_1

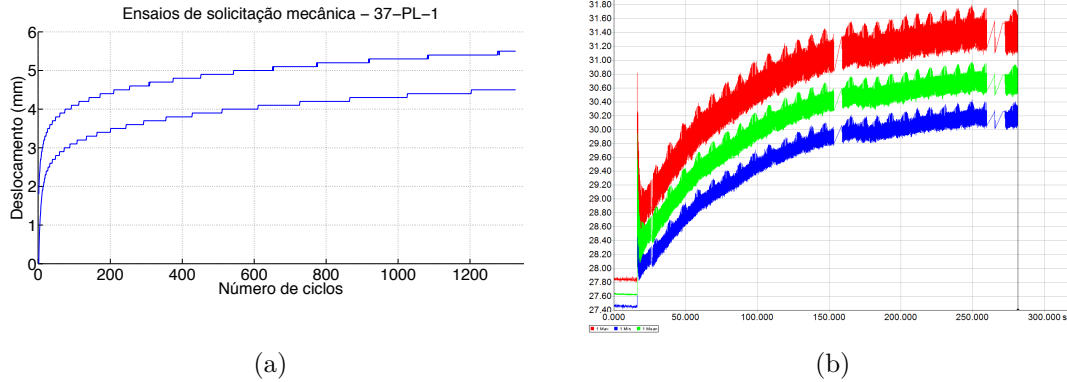


Figura 4.20: Provete 37\_PL\_1: a)Solicitação mecânica ; b)Dinâmica térmica.

Tendo em conta o resultado obtido anteriormente, optou-se por baixar a força para  $75\text{ N}$ , de forma a realizar um ensaio em que fosse possível gerar energia no provete sem comprometer a *SMA* incorporada neste. Depois de aproximadamente  $5\text{ min}$  em solicitação mecânica o provete não atingiu os valores de temperatura desejados. Nesse sentido parou-se o ensaio e procedeu-se a um novo ajuste nos valores da força da máquina de solicitação mecânica. Através da análise da fig.4.20 pode ver-se que o provete apresenta uma deformação de aproximadamente  $1\text{ mm}$  e que a partir dos  $200\text{ s}$  a temperatura gerada apresenta tendência a estabilizar por volta dos  $31\text{ °C}$ .

## Provete 45\_PL\_1

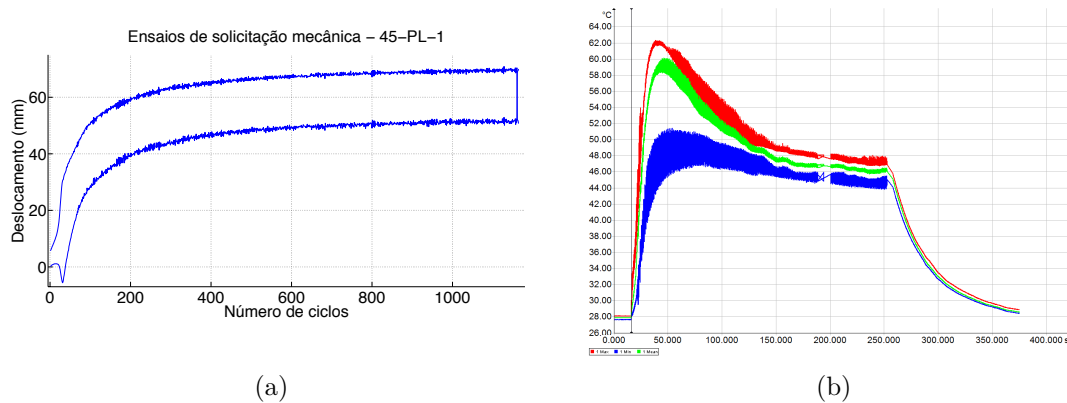


Figura 4.21: Provete 45\_PL\_1: a)Solicitação mecânica ; b)Dinâmica térmica.

O provete 45\_PL\_1 foi testado a uma força de 80 N, um pouco superior aos 75 N usados no provete 37\_PL\_1 que não atingiu as temperaturas desejadas, e inferior aos 90 N usados no provete 37\_PC\_2, que foram excessivos. Contudo, devido a uma incorporação da *SMA* na matriz polimérica menos conseguida, o provete 45\_PL\_1 entrou em deformação plástica poucos ciclos depois do início do ensaio. Por volta dos 2 s, após o início do ensaio, o nitinol quebra e solta-se como demonstrado na fig.4.22a. Uma vez quebrado, o nitinol não representa um reforço, resultando assim na entrada da matriz polimérica em deformação plástica como um provete de *TPU* isento de *SMA*. A fig.4.22b apresenta o estado do provete 5 s após o início do ensaio de solicitação mecânica. Nesta figura é visível a quebra e exposição da *SMA*.<sup>1</sup>

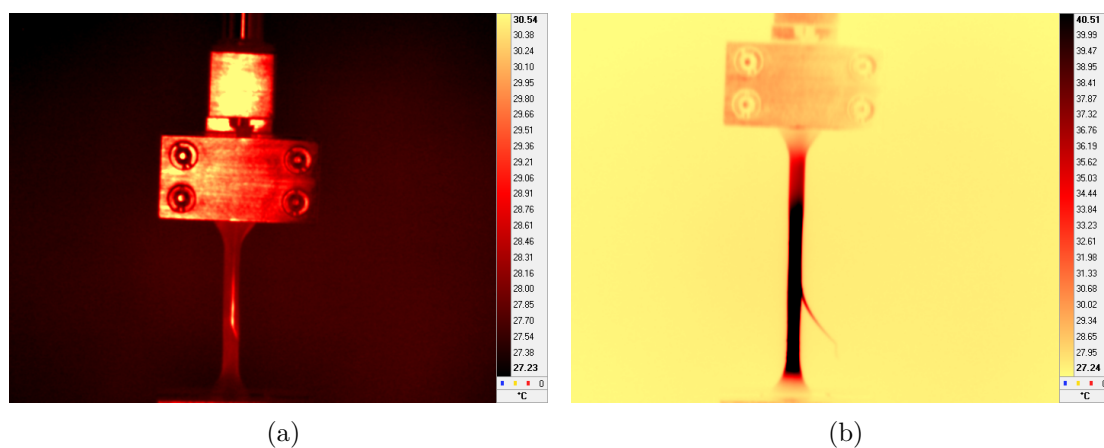


Figura 4.22: Provete 45\_PL\_1: a)SMA exposta (10 ciclos); b)Libertação da *SMA* (25 ciclos).

<sup>1</sup>O esquema de cores foi invertido para uma melhor detecção da *SMA*.

## Provete 45\_PL\_2

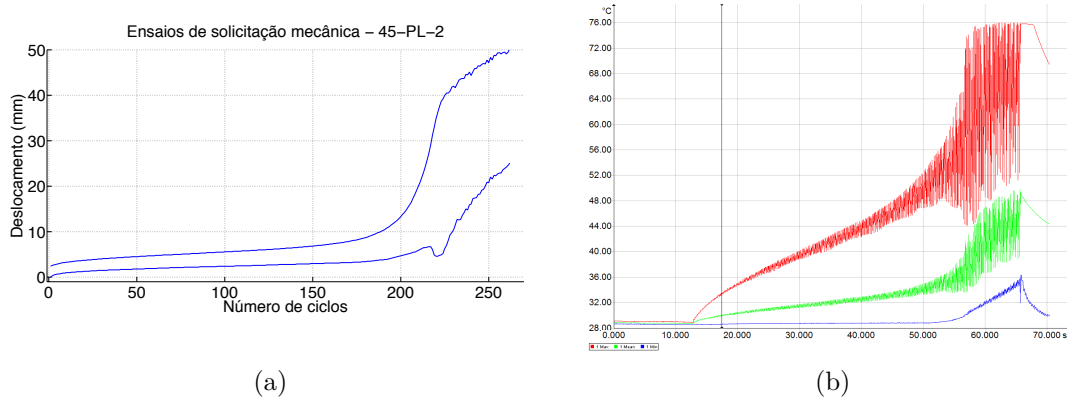


Figura 4.23: Provete 45\_PL\_2: a)Solicitação mecânica ; b)Dinâmica térmica.

Neste último ensaio de solicitação mecânica, realizado a uma força de  $80\text{ N}$ , o provete atingiu a temperatura necessária para a ativação da *SMA*. Porém, o efeito de memória de forma não foi visível, quer por intermédio da análise dos deslocamentos, quer por registo visual. A fig.4.24a apresenta o estado do provete de compósito híbrido 2 s após o início da solicitação mecânica. Nela é possível ver a distribuição da *SMA* na matriz polimérica e como esta atinge temperaturas superiores em cada ciclo, em comparação com a matriz polimérica. Desde o início da solicitação mecânica até ao ciclo 175 (corresponde a 45 s na fig.4.23b) o provete manteve-se na zona de deformação elástica e atingiu uma temperatura máxima de aproximadamente  $48^\circ\text{C}$ . Após o ciclo 175, o provete entra em fadiga e ocorre a rutura da *SMA* na matriz polimérica, dando-se a sua exposição ao exterior do provete (fig.4.24b). Momentos depois ocorre a rutura total do provete, como demonstrado na fig.4.24c, consequência da elevada deformação provocada pela solicitação mecânica no provete (ciclo 260)<sup>2</sup>.

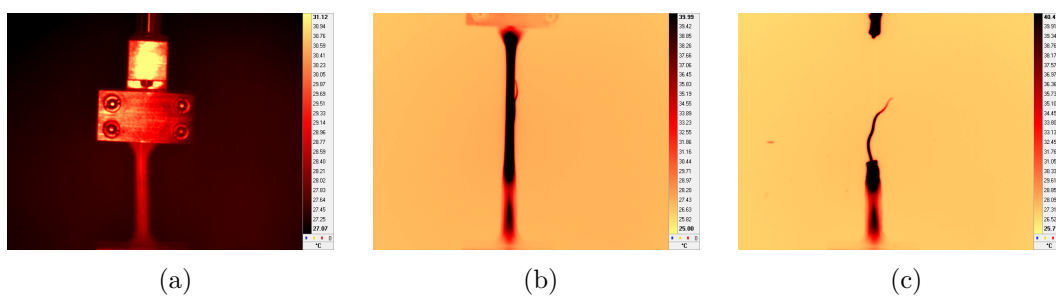


Figura 4.24: Provete 45\_PL\_2: a)*SMA* destacada com temperatura superior à matriz polimérica (5 ciclos); b)*SMA* exposta (175 ciclos); c)Libertação da *SMA* (260 ciclos).

<sup>2</sup>O esquema de cores foi invertido para uma melhor deteção da *SMA*.

### 4.5.2 Ativação do compósito híbrido por efeito de Joule

À semelhança dos filamentos de nitinol, os provetes de compósito híbrido foram também submetidos a uma ativação das propriedades de memória de forma por efeito de Joule. Este teste tem como principal objetivo determinar a existência ou não de memória de forma no nitinol implantado numa matriz polimérica.

A fig.4.25 apresenta o comportamento de memória de forma de um compósito híbrido PC\_45\_1 submetido ao efeito de Joule. Nesta é possível verificar o comportamento de recuperação de memória de forma no filamento de nitinol fora da matriz polimérica. Contudo, no caso do nitinol incorporado na matriz polimérica, só é possível verificar visualmente a sua memória de forma quando este atinge temperaturas capazes de fundir o poliuretano termoplástico, libertando-se da restrição imposta pelo polímero.

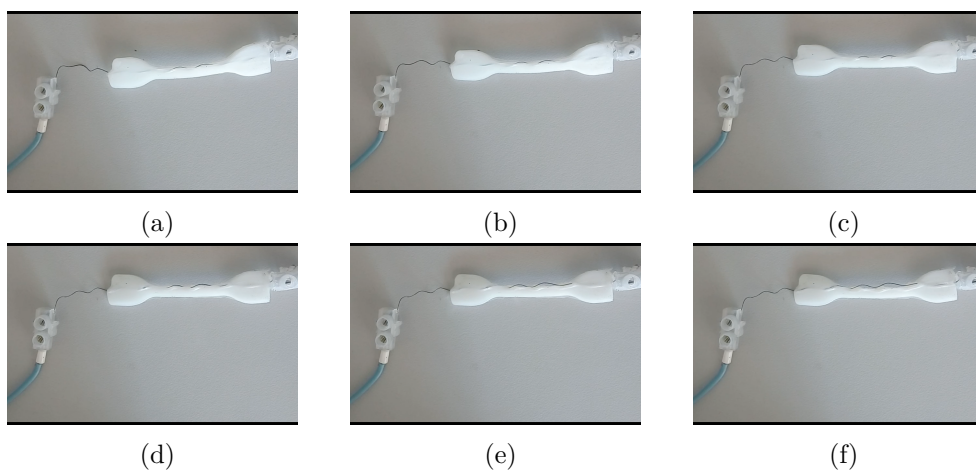


Figura 4.25: Ativação do compósito híbrido por efeito de Joule em função do tempo.

A fig.4.25a apresenta o estado inicial do teste. Posteriormente, foi ligada a fonte de alimentação e aplicadas uma intensidade de corrente, cuja foi aumentada gradualmente até o nitinol indicar a recuperação de forma. Numa primeira etapa a intensidade de corrente foi aumentada gradualmente até ao patamar dos 0.62 A (fig.4.25c), tendo o nitinol exterior ao provete evidenciado uma ligeira recuperação de forma aos 0.45 A, correspondendo uma libertação de calor igual a 1.01 J e uma temperatura final do nitinol de 55 °C (fig.4.25b). Posteriormente, aumentou-se a intensidade de corrente até 1.1 A ( $Q = 4.04 J$  e  $T_f = 237^\circ C$ ), a fim de verificar o comportamento do nitinol dentro da matriz polimérica. Porém, a estas condições, o nitinol aqueceu demasiado e provocou a fusão poliuretano termoplástico.

Tabela 4.3: Temperaturas alcançadas por efeito de Joule (°C).

	PC_45_1	PL_37_2	PL_45_2	PC_37_2
0.45 A	55.0	56.1	55.4	55.5
0.62 A	87.9	88.6	88.6	89.4
1.1 A	237.8	238.3	240.4	242.8

A tabela 4.3 resume as temperaturas obtidas nos diferentes compósitos híbrido nos diferentes valores de intensidade de corrente por efeito de Joule. Estes resultados foram obtidos tendo em conta as equações 3.1, 3.2 e 3.3 presentes na subsecção 3.7.2.

#### 4.5.3 Ensaio de flexão

Através de ensaios de flexão foi possível determinar o módulo de *Young* dos materiais e consequentemente a sua rigidez. Com este teste é possível, de forma qualitativa e quantitativa, determinar a alteração de rigidez do compósito híbrido quando a *SMA* presente neste se encontra no estado de martensite ou no estado de austenite (recuperação da memória de forma). Inicialmente foram testados provetes em termoplástico isentos de *SMA*. Estes provetes serviram de referência de controlo para uma posterior comparação com os provetes em compósito híbrido ativo e não ativo. Por intermédio da comparação do módulo de *Young* dos diferentes provetes (*TPU*, compósito híbrido não ativo e compósito híbrido ativo) é possível quantificar a rigidez de cada, avaliar o potencial do nitinol enquanto reforço de uma matriz polimérica de poliuretano termoplástico e ainda comprovar a existência de duas fases cristalinas distintas do nitinol (martensite e austenite) associadas à recuperação da memória de forma.

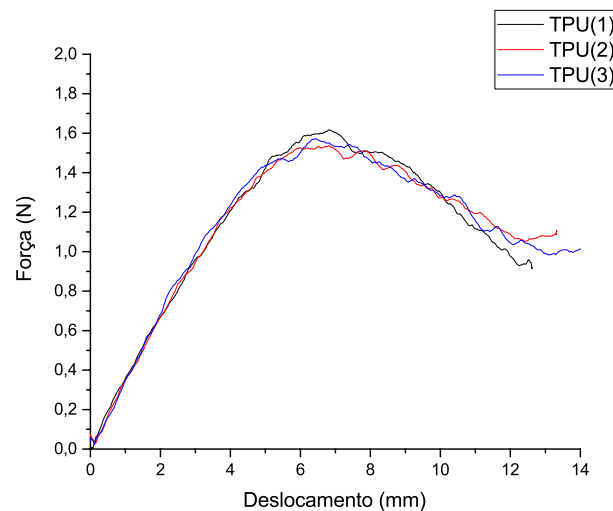


Figura 4.26: Ensaio de flexão realizado a 3 provetes distintos de poliuretano termoplástico.

A fig.4.26 apresenta o gráfico Força-Deslocamento resultante do ensaio de flexão sobre três provetes unicamente em poliuretano termoplástico. Estes provetes apresentam um comportamento muito idêntico durante o ensaio de flexão.

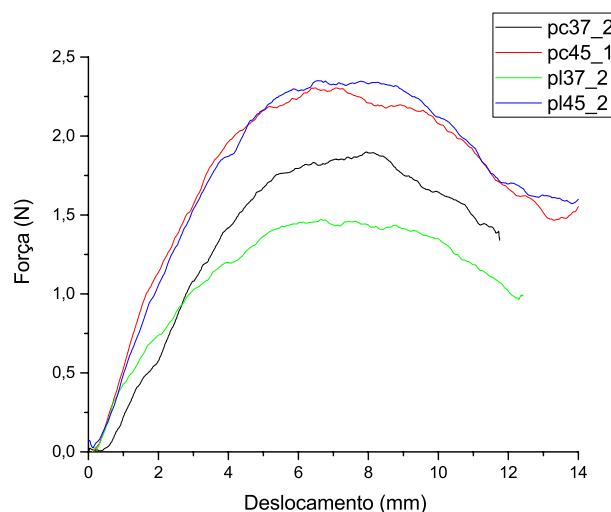


Figura 4.27: Ensaio de flexão - compósito híbrido não ativo.

Por sua vez, a fig.4.27 apresenta o gráfico Força-Deslocamento resultante do ensaio de flexão sobre os provetes de compósito híbrido. Estes ensaios foram feitos à temperatura ambiente ( $\approx 20^{\circ}\text{C}$ ) e não houve qualquer ativação do nitinol presente neles.

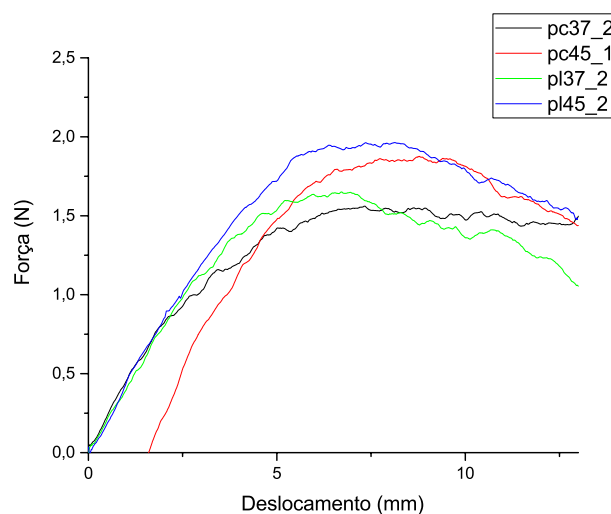


Figura 4.28: Ensaio de flexão - compósito híbrido ativo.

Por fim, realizaram-se novos ensaios de flexão, sobre os provetes mencionados anteriormente. Nestes novos ensaios, o nitinol presente no compósito híbrido foi ativado por efeito de Joule enquanto se procedia ao ensaio de flexão. Assim sendo, estes ensaios de flexão retratam o comportamento dos provetes de compósito híbrido quando o nitinol incorporado neste se encontra na fase austenítica e ocorre efeito de memória de forma (fig.4.28).



A fig.4.29 apresenta o gráfico Força-Deslocamento resultante da média dos ensaios de flexão realizados ao TPU e ao compósito híbrido, reforçado com nitinol em passo curto e passo longo, em ambas as fases (ativo e não ativo).

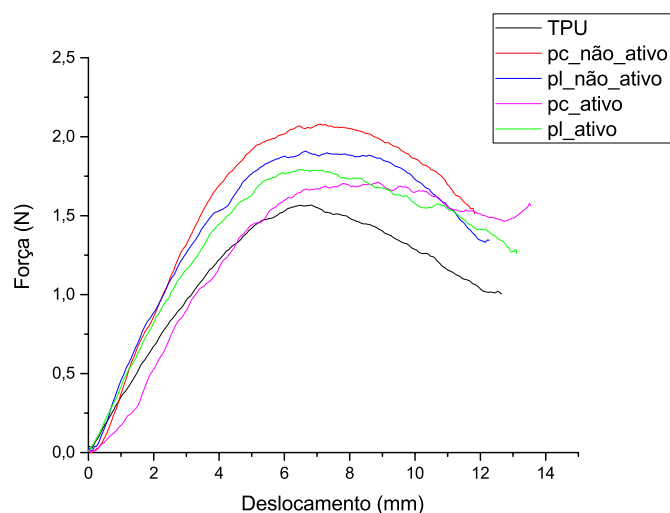


Figura 4.29: Ensaios de flexão - Valores médios.

A fim de determinar o módulo de *Young* associado a cada ensaio de flexão realizado, recorreu-se à equação 3.4 apresentada na subsecção 3.9. Neste sentido, a variável  $m$  foi obtida para cada ensaio através do declive da reta no regime elástico-linear do respetivo gráfico Força-Deformação. Tendo em conta esta abordagem, obtiveram-se os resultados presentes na tabela.4.4 para os provetes em poliuretano termoplástico.

Tabela 4.4: Módulo de *Young* - Provetes poliuretano termoplástico.

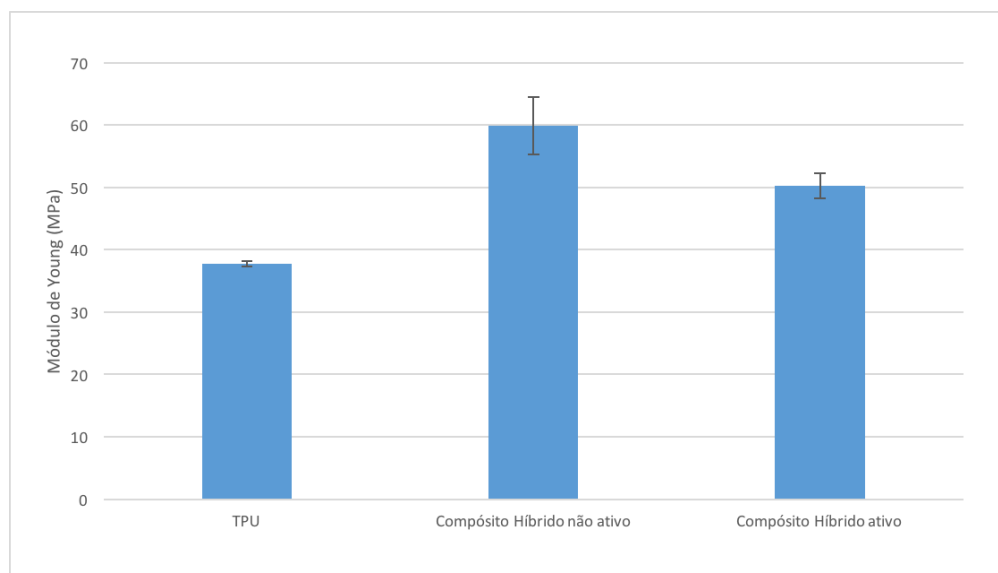
	Módulo de <i>Young</i> (MPa)
TPU (1)	37.48
TPU (2)	37.07
TPU (3)	38.58
Média	37.71
Desvio padrão	0.78
Erro	0.45

Por sua vez, a tabela 4.5 apresenta o módulo de *Young* referente aos ensaios de flexão dos provetes em compósito híbrido ativo e não ativo. Está também apresentado o valor do desvio padrão e erro para cada uma das condições testadas.

Tabela 4.5: Módulo de *Young* - Provete compósito híbrido ativo e não ativo.

	Módulo de <i>Young</i> (MPa)	
	Compósito híbrido não ativo	Compósito híbrido ativo
PC37_2	51.12	46.71
PC45_1	69.88	55.77
PL37_2	53.00	47.91
PL45_2	65.49	50.57
Média	59.87	50.24
Desvio padrão	9.23	4.02
Erro	4.61	2.01

O gráfico presente na fig.4.30 apresenta os resultados acima mencionados. Fazendo uma análise comparativa entre os três tipos de provetes testados pode ver-se que o tipo de provetes que apresenta maior módulo de *Young* e consequentemente uma maior rigidez é o compósito híbrido não ativo, contrariamente ao que seria de esperar uma vez que ao transitar de martensite para austenite o valor do módulo de *Young* do nitinol aumenta aproximadamente para o dobro, levando isso a crer que o sistema total (compósito híbrido ativo) deveria de apresentar o maior valor de módulo de *Young*. Por sua vez, o valor do módulo de *Young* dos provetes em *TPU* é o menor de todos, tal como seria expectável uma vez que a ausência de nitinol resulta numa redução do módulo de *Young* em relação aos provetes reforçados com nitinol.

Figura 4.30: Módulo de *Young* dos materiais testados - Análise comparativa.

## Parte IV

# Conclusões e Trabalhos Futuros



## Capítulo 5

# Conclusões

Esta dissertação teve como objetivo principal o estudo do potencial da introdução de filamentos de *SMA* como reforço ativo de polímeros.

Em primeiro lugar foram efetuados testes de solicitação mecânica cíclica auxiliados por uma análise termográfica em provetes unicamente em poliuretano termoplástico e em provetes em polietileno. Estes testes iniciais, como referido anteriormente, permitiram obter informações sobre qual a matriz polimérica mais adequada para o compósito híbrido e quais os valores de energia gerados nos provetes quando submetidos a uma solicitação mecânica cíclica. A elevada rigidez presente nos provetes em polietileno resultou numa baixa deformação quando submetidos a solicitação mecânica. Neste sentido, considerou-se que a energia gerada pelo provete em *PE* não era suficientemente alta para atingir os valores de temperaturas de ativação do nitinol. Por outro lado, os provetes em poliuretano termoplástico, por apresentarem uma maior taxa de deformação, proporcionaram, através de ensaios de solicitação mecânica cíclica, a geração de energia suficiente para a ativação do nitinol. Conclui-se, portanto, que o poliuretano termoplástico seria, neste caso, o material mais adequado para a matriz do compósito híbrido. É importante referir que a força aplicada em solicitação mecânica é diretamente proporcional à deformação causada nos provetes. Assim sendo, quanto maior for a força aplicada em solicitação mecânica cíclica, maior é a deformação, traduzindo-se numa transição mais rápida do regime elástico para o regime plástico.

No que diz respeito à programação do nitinol, o reforço do compósito híbrido, esta foi concretizada com sucesso. O nitinol foi programado segundo a forma de uma mola, com dois passos (passo curto e passo longo) e duas temperaturas de ativação distintas (37°C e 45°C). Tal como pretendido, quando submetido a uma temperatura igual ou superior à temperatura de ativação, o nitinol alvo de um processo de memorização através de um ciclo térmico adequado retoma à forma programada previamente. Para o comprovar, efetuaram-se testes sob a forma de aquecimento no nitinol programado. Este foi testado por recurso a uma câmara climática e por efeito de Joule. Em ambos os testes o nitinol, ao aquecer, retomou à forma programada previamente. Para uma análise mais detalhada acerca das temperaturas de transição de fase, foi realizado um ensaio *DSC* no nitinol programado. Para o nitinol de temperatura de ativação de 37°C o ensaio *DSC* demonstra as mudanças de fase (martensite para austenite e vice-versa) através de picos térmicos bastante acentuados. Este resultado vai de encontro ao esperado na medida em que, para uma boa determinação das temperaturas de transição de fase os picos de reações endotérmicas e exotérmicas, tem que ser bem definidos, ou seja o pico de reação

tem que ser bastante acentuado. No que diz respeito às temperaturas de transição, estas encontram-se dentro do intervalo esperado, tendo em conta as indicações teóricas para a programação do nitinol. No entanto, os resultados do *DSC* demonstram uma  $A_s$  igual a 44.8 °C, contrariamente ao esperado, uma vez que programação da memória de forma do nitinol foi realizada a fim de obter uma  $A_s$  igual a 37 °C. Esta discrepância de valores, deve-se essencialmente à preparação da amostra no ensaio *DSC* e à presença de óxido na superfície do nitinol devido à ausência de uma decapagem química. À semelhança da amostra anterior, o ensaio *DSC* referente ao nitinol de temperatura de ativação de 45 °C apresenta também ele discrepância de valores de  $A_s$ . Contudo, neste caso, a discrepância é muito elevada (cerca de 11 °C). Tal discrepância deve-se essencialmente à baixa acentuação dos picos de reações de transição de fase presentes no teste *DSC*. Uma baixa acentuação dos picos de reação determina um intervalo mais amplo de transição de fase. Este facto deve-se essencialmente e mais acentuadamente à preparação da amostra no sentido que o contacto com o cadinho é reduzido devido à forma ondulada da amostra e à presença de óxido nas amostras. Contudo, os resultados encontram-se dentro da gama esperada para a qual foi programado o nitinol.

A produção do compósito híbrido com recurso à moldação por injeção foi marcada pela dificuldade em colocar e fixar o nitinol na cavidade do molde. A adaptação do molde original resultou em provetes com o reforço de nitinol significativamente desalinhado e não incorporado na matriz polimérica na totalidade. Esta abordagem resultou também em provetes com elevada rebarba. Por estas razões, procedeu-se à criação de um novo molde que permitisse a incorporação da *SMA* na matriz polimérica ao mesmo tempo que a mantinha devidamente esticada aquando da injeção do material polimérico. Este novo molde permitiu a obtenção de provetes em compósito híbrido. Porém, o desgaste do molde associado às pressões de injeção e variações térmicas limitou o número de provetes em compósito híbrido em boas condições. Conclui-se portanto que o material utilizado para o fabrico do novo molde não é o mais adequado para a moldação por injeção do compósito híbrido.

Na fase final desta dissertação foram realizados testes de solicitação mecânica auxiliados por termografia aos provetes de compósito híbrido, testes de ativação por efeito de Joule e ensaios de flexão. Perante os resultados obtidos, os ensaios de solicitação mecânica cíclica nos provetes de compósito híbrido permitiram concluir que o reforço de nitinol reduz a deformação do provete quando este é sujeito a solicitação mecânica. Permitiram também concluir que este reforço prolonga a duração do regime elástico, impedindo assim que o provete entre em deformação permanente mais cedo. No que diz respeito à ativação da memória de forma, através deste teste, não foi possível quantificar e/ou verificar a alteração da rigidez e consequentemente alteração do comportamento do material em solicitação associados à memória de forma. Neste sentido, os resultados foram inconclusivos. Através da análise termográfica foi possível verificar a energia absorvida pela *SMA* resultante da libertação da matriz polimérica em solicitação. O efeito de recuperação de forma não foi possível verificar visualmente nos ensaios de solicitação mecânica devido à restrição de movimento imposta pela matriz polimérica no nitinol. A confirmação dessa observação, surgiu com a ativação do compósito híbrido por efeito de Joule. Nesse teste a parte que se encontrava livre da matriz polimérica do nitinol ativou e recuperou a sua forma. No entanto, a parte do nitinol incorporada na matriz polimérica não demonstrou qualquer reação física. Esse facto deve-se à restrição imposta pela matriz polimérica. Com o aumento da intensidade de corrente e consequente

temperatura, o nitinol em contacto com a matriz polimérica acabou por fundir parte do provete, ganhando assim liberdade de movimento para recuperar a sua forma. Este comportamento permite concluir que o nitinol incorporado na matriz polimérica ativa a memória de forma, transitando do estado de martensite para austenite. Porém, não há mudança no seu comportamento físico devido a restrição de movimento imposto pela matriz polimérica.

Para finalizar, foram realizados ensaios de flexão nos provetes de compósito híbrido. Estes ensaios tiveram como principal objetivo quantificar a alteração de rigidez resultante da mudança de fase do nitinol associada ao efeito de memória de forma. Serviu ainda para comparar a rigidez imposta na matriz polimérica pelo reforço em nitinol.

Tendo em conta os resultados obtidos, e tal como seria de esperar, pode aferir-se que a presença do reforço em nitinol aumenta a rigidez do compósito. No que diz respeito à análise do módulo de *Young* nas diferentes fases do compósito híbrido, contrariamente ao que era expectável, este parâmetro é inferior quando o compósito se encontra ativo. Isto deve-se ao facto da matriz polimérica perder rigidez devido ao aquecimento do nitinol. De facto, uma vez que estes se encontram unidos, ao aquecer o nitinol por efeito de Joule parte do calor vai ser transferido para a matriz polimérica, fazendo com que esta diminua a sua rigidez. De modo a avaliar a adequabilidade do reforço de *SMA* num poliuretano termoplástico, torna-se pois fundamental analisar o comportamento termomecânico do *TPU* com cuidado extremo uma vez que este polímero tem um temperatura de transição vítrea próxima dos 50 °C e, portanto, uma enorme sensibilidade térmica, que o torna, ao mesmo tempo extremamente interessante, pois ele próprio tem propriedades de memória de forma que podem ser trabalhadas, mas também difíceis de controlar.

## Capítulo 6

# Trabalhos Futuros

Como trabalhos futuros propõem-se:

- A elaboração de um novo molde de micro-injeção em aço para injeção do compósito híbrido;
- Estudo de uma disposição alternativa da SMA e do número de componentes de reforço na matriz polimérica;
- Estudo mais aprofundado da programação da SMA e relação entre os parâmetros desta e temperaturas de ativação;
- Abordar a moldação através de conformação plástica como novo método de obtenção do compósito híbrido;



# Referências

- [1] R. Kempaiah and Z. Nie, “From nature to synthetic systems: shape transformation in soft materials,” *J. Mater. Chem. B*, vol. 2, no. 17, p. 2357, 2014.
- [2] R. V. Bellamkonda, “Biomimetic materials - Marine inspiration,” *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 5, pp. 347–348, 2008.
- [3] S. Skatter and B. Kucera, “Spiral grain - An adaptation of trees to withstand stem breakage caused by wind-induced torsion,” *Holz Als Roh-Und Werkst.*, vol. 55, no. 4, pp. 207–213, mar 1997.
- [4] C. M. Otsuka, K., and Wayman, “Mater Sci Forum, Cambridge University Press, (1998).” 1998.
- [5] S. V. Canevarolo Jr., “Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros,” *Ciência dos Polímeros um texto básico para tecnólogos e Eng.*, pp. 139 – 168, 2006.
- [6] PlasticsEurope, “Plastics - The Facts 2013: An analysis of European latest plastics production, demand and waste data,” *Oct. 2013*, pp. 1–40, 2013. [Em Linha]. Disponível em: <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2013.aspx?Page=DOCUMENT&FolID=2> (Consultado em: 2016-03-21).
- [7] M. P. Groover, *Fundamentals of modern manufacturing: Materials, Processes, and Systems.*, 2010.
- [8] W. D. J. Callister, *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, 2001.
- [9] E. B. Mano and L. C. Mendes, *Introdução a Polímeros*, 2004.
- [10] J. F. Shackelford, “Ciência dos materiais,” p. 560, 2008.
- [11] M. Szycher, *Szycher’s Handbook of Polyurethanes, Second Edition*, 2013.
- [12] HUNTSMAN, “A guide to thermoplastic polyurethanes (TPU),” *Huntsman*, p. 26, 2010. [Em Linha]. Disponível em: [http://www.huntsman.com/polyurethanes/Media%20Library/global/files/guide\\_tpu\\_screen.pdf](http://www.huntsman.com/polyurethanes/Media%20Library/global/files/guide_tpu_screen.pdf) (Consultado em: 2016-02-15).
- [13] BASF The Chemical Company, “Thermoplastic Polyurethane Elastomers (TPU),” *Elastollan - Material Properties*, 2010. [Em Linha]. Disponível em: <http://www.polyurethanes.basf.de/pu/solutions/en/function/conversions:>

- /publish/content/group/Arbeitsgebiete\_und\_Produnkte/Thermoplastische\_Spezialelastomere/Infomaterial/elastollan\_material\_uk.pdf (Consultado em: 2016-03-6).
- [14] J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, and M. A. Gibson, “A review of shape memory alloy research, applications and opportunities,” pp. 1078–1113, 2014.
- [15] A. Ölander, “An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 1906, pp. 3819–3833, 1932.
- [16] L. Vernon and H. Vernon, “Producing molded articles such as dentures from thermoplastic synthetic resins,” *US Pat*, vol. 2234993, 1941.
- [17] P. K. Kumar and D. C. Lagoudas, *Introduction to shape memory alloys*, 2008.
- [18] W. J. Buehler, J. V. Gilfrich, and R. C. Wiley, “Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi,” *J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 5, pp. 1475–1477, 1963.
- [19] G. B. Kauffman and I. Mayo, “The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications,” *Chem. Educ.*, vol. 2, no. 2, pp. 1–21, jun 1997.
- [20] T. L. Turner, “Thermomechanical Memory Response Hybrid of Shape Alloy Composites,” no. January, 2001.
- [21] J. A. Shaw and S. Kyriakides, “Thermomechanical aspects of NiTi,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 43, no. 8, pp. 1243–1281, 1995.
- [22] A. R. Srinivasa, *SPRINGER BRIEFS IN APPLIED SCIENCES AND Design of Shape Memory Alloy ( SMA ) Actuators*.
- [23] N. B. Morgan and M. Broadley, *Taking the Art out of Smart! - Forming Processes and Durability Issues for the Application of Niti Shape Memory Alloys in Medical Devices*, 2004.
- [24] M. Honkala, “Introduction to shape memory materials,” *Intell. Text. Cloth.*, pp. 85–103, 2006.
- [25] W. J. Buehler and F. E. Wang, “A summary of recent research on the Nitinol alloys and their potential application in ocean engineering,” *Ocean Eng.*, vol. 1, no. 1, pp. 105–120, 1968.
- [26] E. Patoor, D. C. Lagoudas, P. B. Entchev, L. C. Brinson, and X. Gao, “Shape memory alloys, Part I: General properties and modeling of single crystals,” *Mech. Mater.*, vol. 38, no. 5-6, pp. 391–429, 2006.
- [27] “General Nitinol Effects | Memry, a SAES Group Company.” [Em Linha]. Disponível em: <http://www.memry.com/nitinol-iq/nitinol-fundamentals/nitinol-effects> (Consultado em: 2016-03-21).
- [28] K. Otsuka and X. Ren, “Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 5, pp. 511–678, 2005.

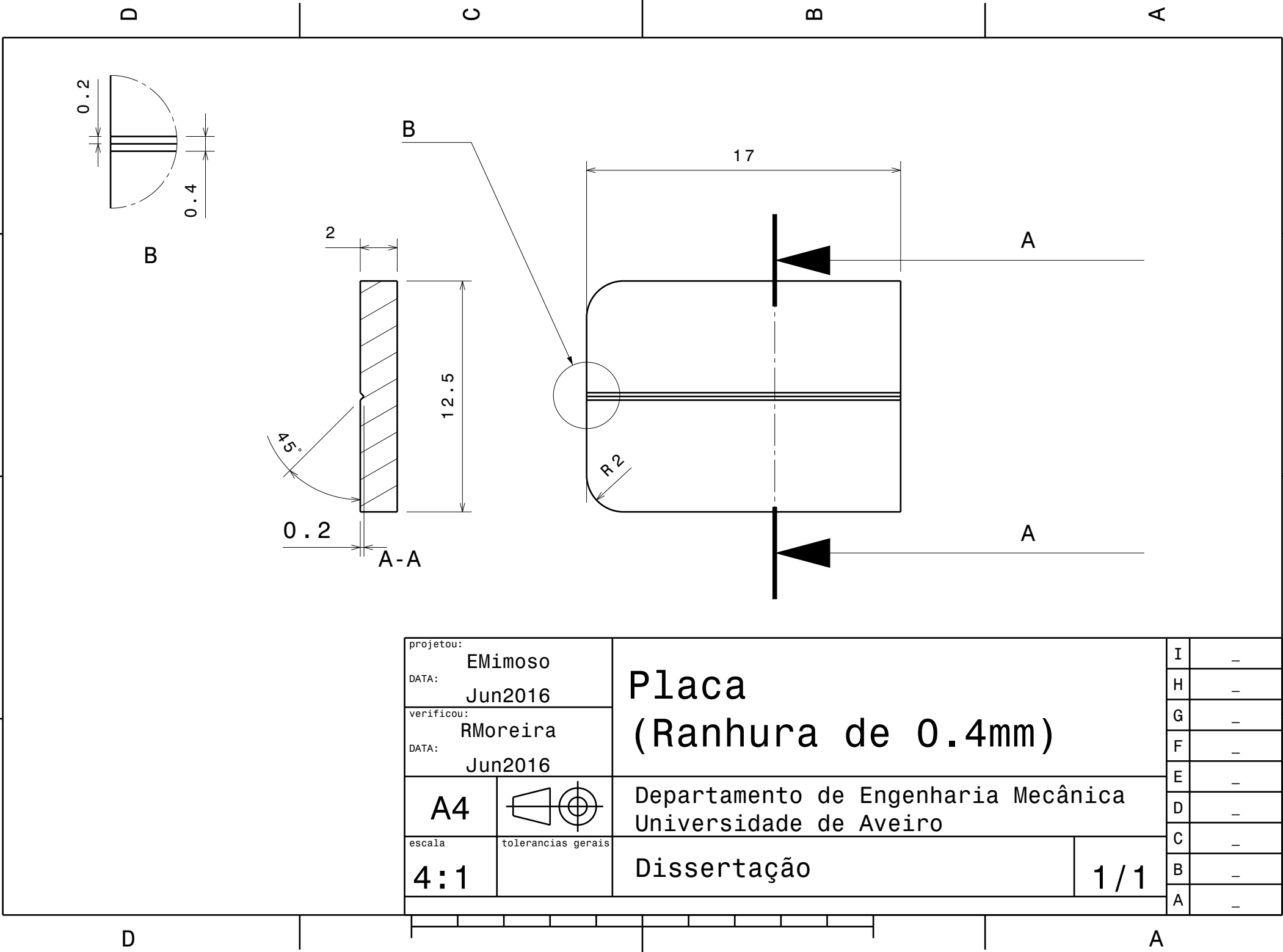
- [29] F. Boussu, G. Bailleul, J. L. Petitniot, and H. Vinchon, "Development of shape memory alloy fabrics for composite structures," *Autex Res. J.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–7, 2002.
- [30] D. Stoeckel, "Shape memory actuators for automotive applications," *Mater. Des.*, vol. 11, no. 6, pp. 302–307, 1990.
- [31] T. Melz, B. Seipel, B. Sielhorst, and E. Zimmerman, "Device for increasing occupant protection in a motor vehicle during a lateral impact," 2011.
- [32] M. Tawfik, J.-J. Ro, and C. Mei, "Thermal post-buckling and aeroelastic behaviour of shape memory alloy reinforced plates," *Smart Mater. Struct.*, vol. 11, no. 2, pp. 297–307, 2002.
- [33] J. A. Balta, J. Simpson, V. Michaud, J. A. E. Manson, and J. Schrootenc, "Embedded shape memory alloys coder aerodynamic profile adaptivity," *Smart Mater. Bull.*, vol. 12, no. December, pp. 8–12, 2001.
- [34] A. Y. N. Sofla, S. A. Meguid, K. T. Tan, and W. K. Yeo, "Shape morphing of aircraft wing: Status and challenges," *Mater. Des.*, vol. 31, no. 3, pp. 1284–1292, 2010.
- [35] D. M. Elzey, A. Y. N. Sofla, and H. N. G. Wadley, "A bio-inspired high-authority actuator for shape morphing structures," D. C. Lagoudas, Ed. International Society for Optics and Photonics, 2003, p. 92.
- [36] D. J. Hartl, J. T. Mooney, D. C. Lagoudas, F. T. Calkins, and J. H. Mabe, "Use of a Ni60Ti shape memory alloy for active jet engine chevron application: II. Experimentally validated numerical analysis," *Smart Mater. Struct.*, vol. 19, no. 1, p. 18, jan 2009.
- [37] S. D. Oehler, D. J. Hartl, R. Lopez, R. J. Malak, and D. C. Lagoudas, "Design optimization and uncertainty analysis of SMA morphing structures," *Smart Mater. Struct.*, vol. 21, no. 9, p. 094016, 2012.
- [38] D. J. Hartl, J. T. Mooney, D. C. Lagoudas, F. T. Calkins, and J. H. Mabe, "Use of a Ni60Ti shape memory alloy for active jet engine chevron application: II. Experimentally validated numerical analysis," *Smart Mater. Struct.*, vol. 19, no. 1, p. 18, jan 2009.
- [39] J. Ryhänen, M. Kallioinen, J. Tuukkanen, J. Junila, E. Niemelä, P. Sandvik, and W. Serlo, "In vivo biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory metal alloy: Muscle and perineural tissue responses and capsule membrane thickness," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 41, no. 3, pp. 481–488, 1998.
- [40] D. Mantovani, "Shape memory alloys: Properties and biomedical applications," *Jom*, vol. 52, no. 10, pp. 36–44, 2000.
- [41] D. E. Hodgson, M. H. Wu, and R. J. Biermann, "Shape Memory Alloy," (*ASM Int.*, pp. 897–902, 1990.

- [42] I. Mihálc, “Fundamental characteristics and design method for nickel-titanium shape memory alloy,” *Period. Polytech. Mech. Eng.*, vol. 45, no. 1, pp. 75–86, 2001.
- [43] N. B. Morgan, “Medical shape memory alloy applications - The market and its products,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 378, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 16–23, 2004.
- [44] L. G. Machado and M. A. Savi, “Medical applications of shape memory alloys,” pp. 683–691, 2003.
- [45] D. J. Fernandes, R. V. Peres, A. M. Mendes, and C. N. Elias, “Understanding the Shape-Memory Alloys Used in Orthodontics,” *ISRN Dent.*, vol. 2011, pp. 1–6, 2011.
- [46] A. J. Žak, M. P. Cartmell, and W. Ostachowicz, “Dynamics and Control of a Rotor Using an Integrated SMA/Composite Active Bearing Actuator,” *Key Eng. Mater.*, vol. 245-246, pp. 233–240, 2003.
- [47] F. L. Matthews and R. D. Rawlings, *Composite Materials: Engineering and Science*. CRC Press, 1994.
- [48] J. S. N. Paine and C. A. Rogers, “Adaptive Composite Materials with Shape Memory Alloy Actuators for Cylinders and Pressure Vessels,” *J. Intell. Mater. Syst. Structures, Vol.6*, 1995.
- [49] Z. G. Wei, R. Sandstrom, and S. Miyazaki, “Shape memory materials and hybrid composites for smart systems - Part II Shape-memory hybrid composites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 15, pp. 3763–3783, 1998.
- [50] C. V. D. Leo, “Nitinol-Reinforced Shape-Memory Polymers by,” *Massachusetts Inst. Technol.*, 2010.
- [51] P. Faluhelyi, D. Cerón, E. Dasilva, and F. Neto, “Metodologia Para Fabricação De Corpos De Prova De Materiais Híbridos Com Memória De Forma Para Ensaio De Tração,” *Vi Congr. Nac. Eng. Mecânica*, 2010.
- [52] K. M. B. Lelieveld, C.M.J.L.; Jansen, “Design and Thermal Testing of Smart Composite Structure for Architecture Applications,” *6th ECCOMAS Conf. Smart Struct. Mater.*, no. June, pp. 24–26, 2013.
- [53] V. Zoroastro Torres, A. Carlos José de, and S. Abdias Gomes dos, “Estudo de propriedades dinâmico-mecânicas de um compósito aeronáutico de CFRP com fios de ligas com memória de forma embebidos,” *Polímeros*, pp. 16–24, 2016.
- [54] C. Polymer, P. Tpe, T. Polyurethane, and E. Grade, “Huntsman IROGRANÂ® A 80 P 4699L Ether-Based TPU-For Cable Industry Contact Songhan Plastic Technology Co. , Ltd .” pp. 1–2.
- [55] B. Standard and B. Iso, “Plastics - Determination of tensile properties,” *Part*, vol. 1, no. 1, pp. 527–1, 2009.
- [56] S. S. Preparation, “Thermo Scientific HAAKE MiniJet II.”

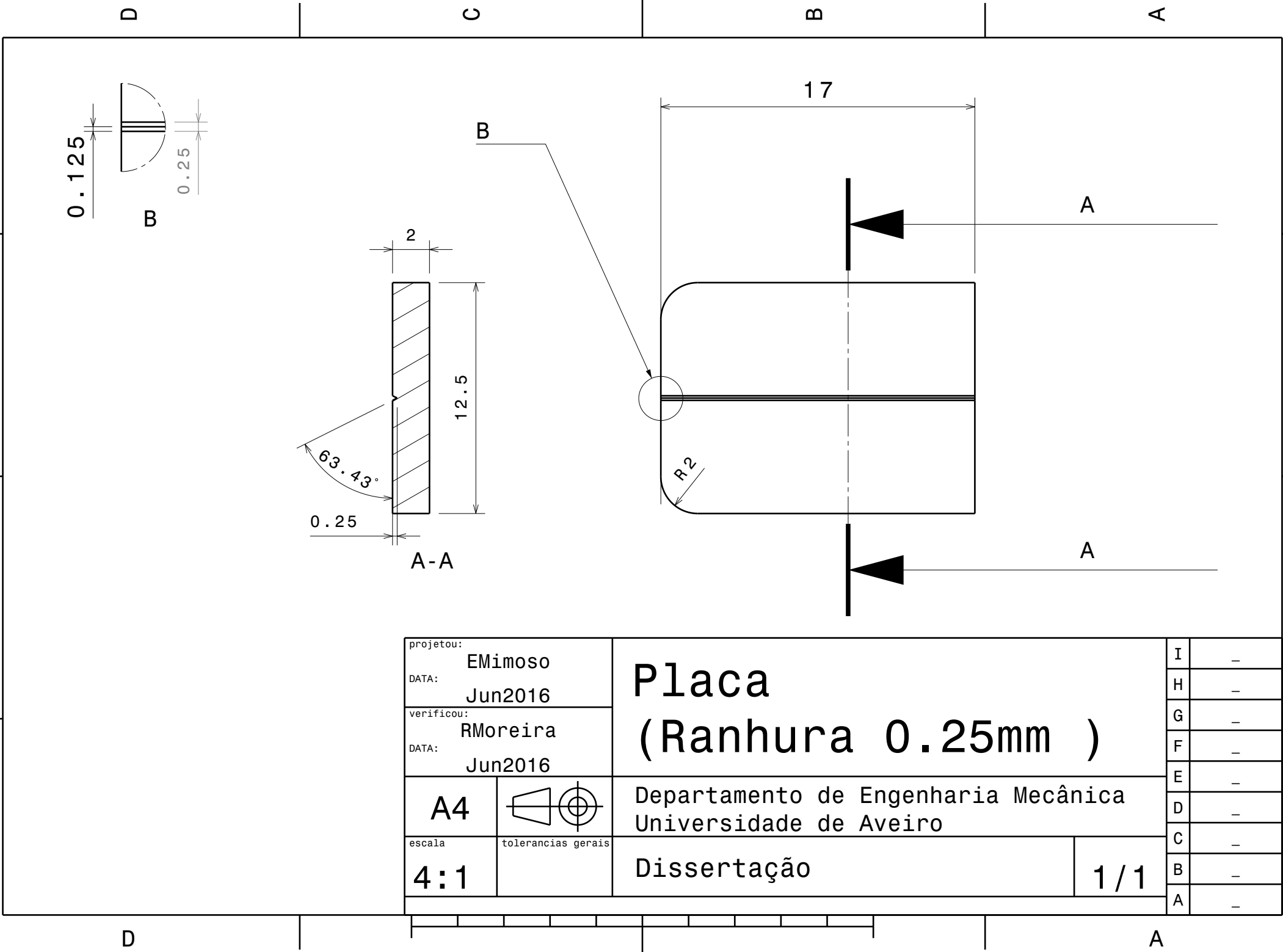
- [57] M. A. Fonseca, B. Abreu, F. A. M. M. Gonçalves, A. G. M. Ferreira, R. A. S. Moreira, and M. S. A. Oliveira, “Shape memory polyurethanes reinforced with carbon nanotubes,” *Composite Structures*, vol. 99, pp. 105–111, 2013.
- [58] S. A. Smith and D. E. Hodgson, “Shape setting nitinol,” pp. 266–270, 2003.
- [59] F. Sc-series, “High Performance Cameras For Industrial , Educational and Thermography Applications,” pp. 45–47.
- [60] D. H.-J. F. a. Dr. G. W. H. Höhne, Dr. W. Hemminger, *Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners*, 1996.
- [61] Shape Memory Applications Inc., “Measuring Transformation Temperatures in NiTi Alloys,” 1999, (Consultado em: 2016-08-27).
- [62] D. Villarinho, P. Roese, C. Ferreira, and L. Schaeffer, “Caracterização parcial de liga Nitinol atuador através de pontos críticos de transformação de fases utilizando calorimetria diferencial de varredura,” *Estudos Tecnológicos em Engenharia*, vol. 6, no. 1, pp. 1–10, 2010.

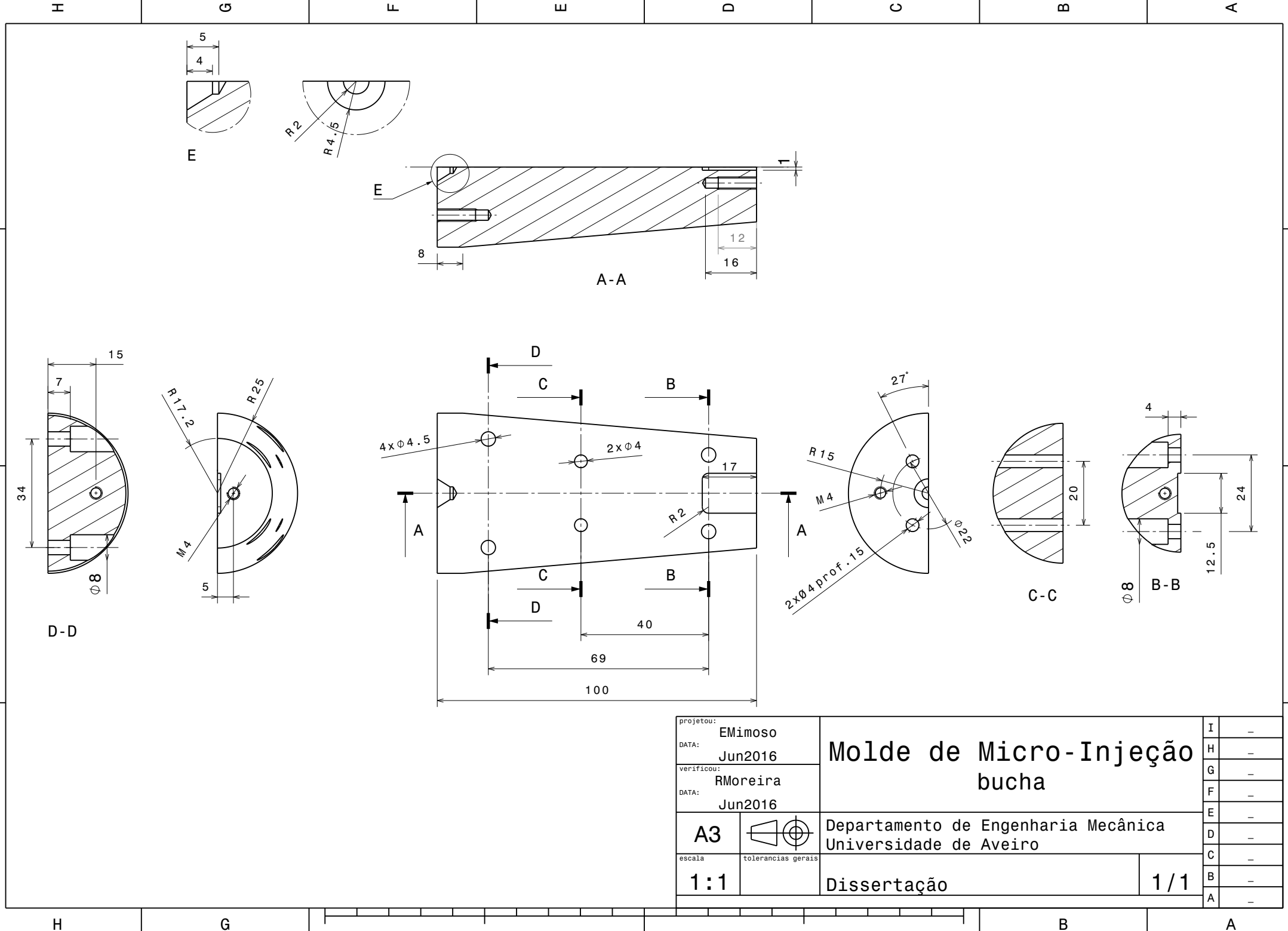


## **Anexo A: Desenhos técnicos**





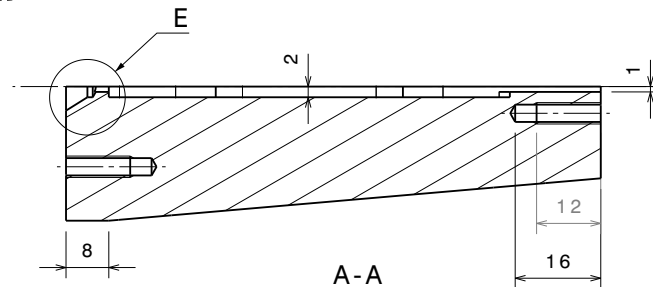
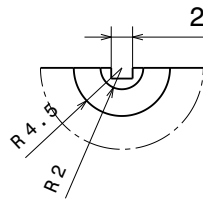
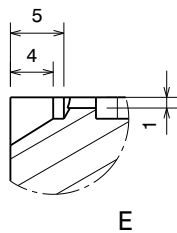
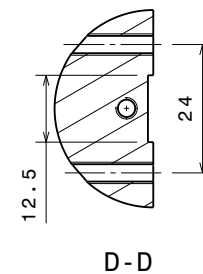
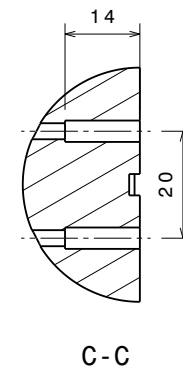
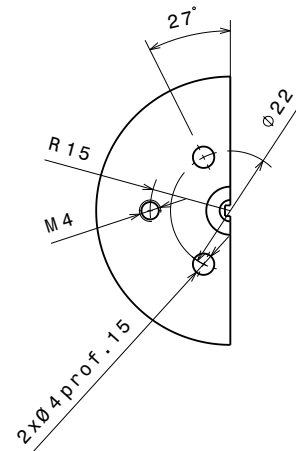
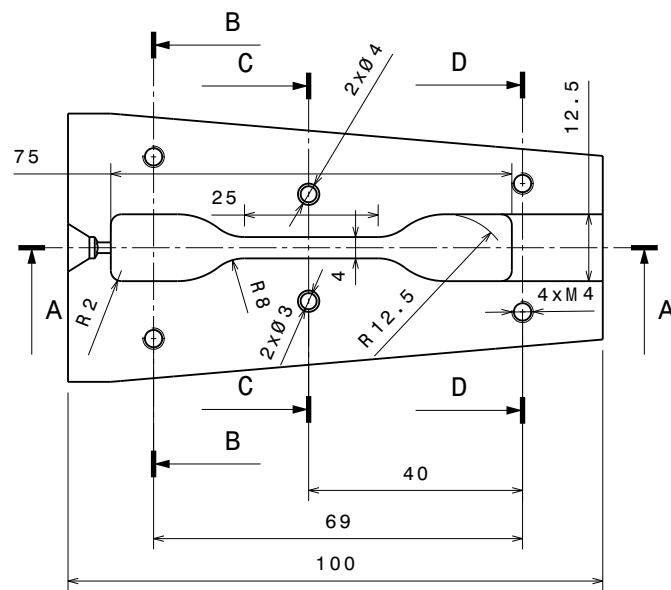
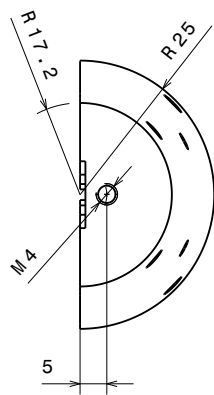
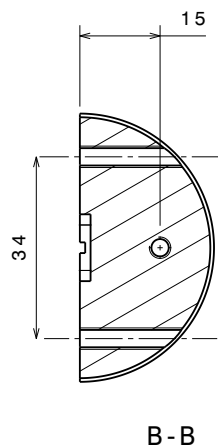


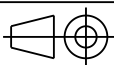


projetou:	EMimoso
DATA:	Jun2016
verificou:	RMoreira
DATA:	Jun2016

Molde de Micro-Injeção bucha	
Departamento de Engenharia Mecânica Universidade de Aveiro	
Dissertação	1 / 1

A3	
escala	1:1
tolerancias gerais	



projitou:	EMimoso	Molde de Micro-Injeção cavidade		I	-
DATA:	Jun2016			H	-
verificou:	RMoreira			G	-
DATA:	Jun2016			F	-
A3		Departamento de Engenharia Mecânica Universidade de Aveiro		E	-
escala	tolerancias gerais			D	-
1:1		Dissertação		C	-
				B	-
		1/1		A	-